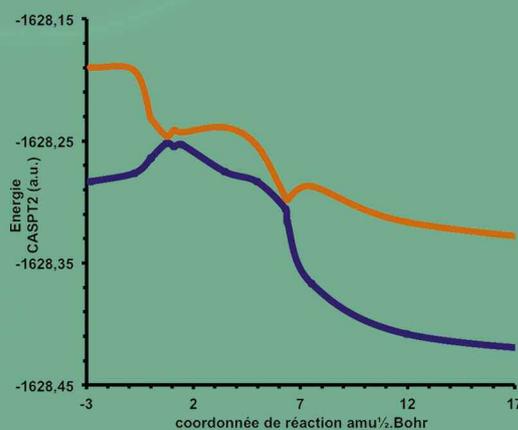
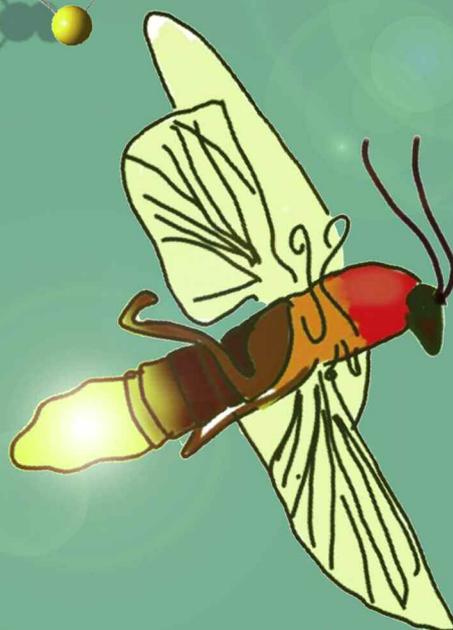
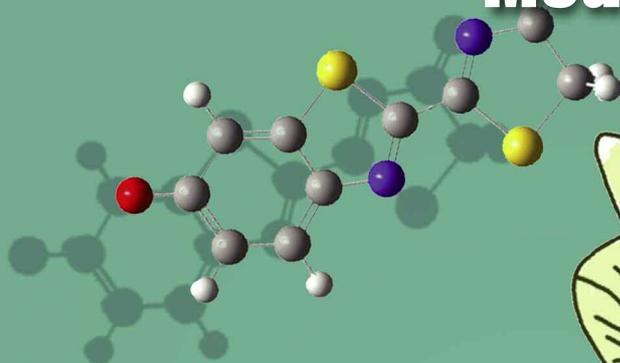


L'actualité chimique

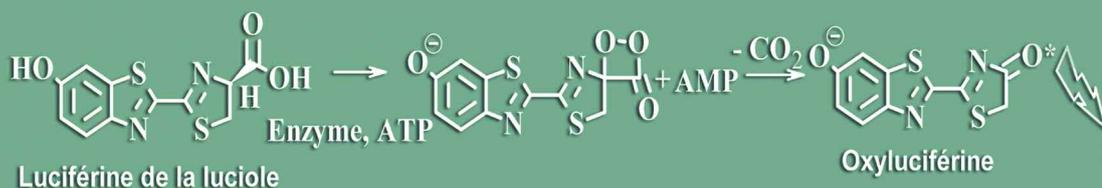
Le journal de la Société Chimique de France

Février-Mars 2014 - N° 382-383

Modéliser et simuler la chimie Le défi de la chimie théorique



$$H\Psi = E\Psi$$



Société Chimique de France





ÉCOLE EUROPÉENNE DE CHIMIE, POLYMÈRES ET MATÉRIAUX
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS



Préparez votre avenir

Une carrière internationale

Intégrez l'Ecole européenne de Chimie,
Polymères et Matériaux de Strasbourg

Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs

25 rue Becquerel

67087 Strasbourg cedex 2

03 68 85 26 07 - ecpm-scolarite@unistra.fr

www.ecpm.unistra.fr

COURS SCIENTIFIQUES EN
ANGLAIS, FRANÇAIS, ALLEMAND

DOUBLES DIPLÔMES AVEC
L'ALLEMAGNE ET L'ESPAGNE

STAGE À L'ÉTRANGER

4 spécialités

3 langues

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

STAGES 2014

- Initiation aux techniques de moulage - niveau 1
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 2
- Perfectionnement aux techniques de moulage - niveaux 1 et 2
- Couleur : origine, physique et modélisation
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 1
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 2
- Rhéologie pratique
- Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires)
- Microfluidique et microfabrication : de la puce aux applications

LA CHIMIE À L'UPMC,
UN ENGAGEMENT POUR

LE DÉVELOPPEMENT DURABLE

Inscriptions : 01 44 27 82 82

Stages sur mesure : chantal.viger@upmc.fr

*Services personnalisés d'accompagnement
à la reprise d'études et à la VAE : fc.reva@upmc.fr*

catalogue en ligne :
www.fc.upmc.fr



Formation continue

Formation continue
Université Pierre & Marie Curie

formation.continue@upmc.fr
15 rue de l'École-de-Médecine
75006 Paris

UPMC

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef adjointe :
 Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy, Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et formation : Katia Fajerberg, TP : Xavier Bataille, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, C. Cartier dit Moulin, C. de Novion, R.-E. Eastes, J. Fournier, P. Massiani, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, J. Rangapanaiken, F. Rocquet, H. Toulhoat, L. Valade, M. Verdagner, P. Walter

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
 redaction@lactualitechimique.org
 www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle, président de la Société Chimique de France
Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
 www.magdesign.info

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
 edition@edif.fr, www.edif.fr
 Index des annonceurs : p. 3

© SCF 2014 - Tous droits réservés

Dépôt légal : février 2014
 Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2014 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 100 € - Étranger 105 €

Institutions : France 200 € - Étranger 210 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions** : 155 € - **Lycées** : 70 €

Membres de la SCF : abonnement inclus dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

abonnement@lactualitechimique.org

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)



Formation ou information ? Des MOOC aux OER...

Une récente chronique de Jean-Claude Bernier* nous expliquait que la révolution des MOOC (*massive open online course*, c'est-à-dire enseignements massifs en ligne) était en marche et que nombre d'institutions françaises s'en inspiraient**. Leur gratuité, sauf exception, reste relativement virtuelle – il s'agit de suivre les cours, gratuits, d'une université déterminée avec accompagnement et certification payants.

La Déclaration de Paris sur les REL 2012 (à lire sur notre nouveau site Internet), conclusion solennelle du Congrès mondial sur les ressources éducatives libres (REL), ou OER (en anglais pour *open education resources*), marque une étape historique : au-delà des offres au niveau universitaire, les gouvernements du monde entier s'y engagent à accorder des licences ouvertes, donc gratuites, aux ressources pédagogiques (dans le sens le plus large) destinées au grand public lorsqu'elles bénéficient de financements d'État.

Il s'agit, « tout simplement », de la mise en commun de tous les savoirs, à tous les niveaux et pour tous les besoins, notamment des habitants des pays moins développés. Toutes les disciplines sont concernées, comme le montrent quelques projets réalisés (éclairage urbain dans les zones les plus pauvres de Haïti ; collaboration entre pays africains pour une meilleure formation des personnels de santé...). Avec les REL, on pourra non seulement apprendre, mais offrir à chacun ce qu'il cherche à savoir – nouvelles idées, nouveaux concepts, traductions de textes piôchés ailleurs avec améliorations possibles, et surtout partage des expériences. Avec comme slogan : plus on partage, plus l'outil devient performant...

Si le Brésil est le plus à la pointe sur le plan des principes (la loi correspondante est déjà votée), c'est la Maison Blanche qui a pu mettre à disposition de son conseiller pour l'éducation, Hal Plotkin, 2 milliards de dollars (1,45 milliards d'euros) pour créer une *bibliothèque mondiale* librement accessible à tous ! Déjà des communautés d'apprenants se constituent, aidées par l'argent fédéral, pour, au-delà du contenu, rendre l'outil plus facilement accessible et plus pédagogique.

Un colloque s'est tenu à Paris en décembre dernier, sous l'égide du Collège

d'études mondiales (créé en 2011, c'est une émanation de la Fondation des sciences de l'Homme), sur le thème : « un nouvel état d'esprit dans les apprentissages ». On y a réfléchi sur les autres manières d'apprendre, sur le droit des plus démunis à avoir accès à la connaissance partagée, la plus élaborée comme la plus concrète, celle qui permet de penser loin et celle qui permet de concrétiser rapidement. Celle qui permet de sortir de son enfermement, qu'il soit matériel ou intellectuel. Celle aussi qui permet de contrôler son environnement, sa santé, sa vie... sous réserve qu'une connexion soit possible, évidemment.

Selon Plotkin, et quelques autres, un des moyens pour relancer l'économie mondiale, un peu timide ces dernières années, serait d'augmenter le niveau d'éducation de toutes les populations, car « 95 % des habitants de la planète n'ont pas accès à un enseignement, en particulier supérieur, de qualité, le vivier mondial de croissance se trouve là. » L'objectif de « la connaissance et la science pour éradiquer la pauvreté » s'inscrit bien dans le Millenium Development Goals (OMD, 2000-2015), dans lequel la chimie est très présente à divers titres (médicaments, eau potable, alimentation...).

La France, par la qualité de sa recherche, de son enseignement et de ses réalisations dans tous les domaines, se doit d'être moteur dans ce nouveau défi. La révolution numérique et son potentiel de progrès nous y incitent. La communauté française des chimistes, académiques et industriels, par sa capacité à innover peut montrer la voie.

Piloté de manière exemplaire par Gilberte Chambaud, que nous remercions vivement ainsi que les auteurs, ce numéro spécial consacré aux récentes avancées de la chimie théorique l'illustre : accéder à la complexité et aux approches multi-échelles et multi-factorielles du monde réel est nécessaire pour le comprendre. C'est l'affaire de la modélisation et de la simulation, récompensées par le prix Nobel de chimie 2013, domaines dans lesquels la France est à la pointe... ; d'ailleurs Martin Karplus est et travaille à Strasbourg six mois par an.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

* Bernier J.-C., Des universités sans amphî ?, *L'Act. Chim.*, 2013, 377, p. 5.

** www.acteurspublics.com/2014/01/13/3-universites-face-au-defi-des-cours-gratuits-en-ligne



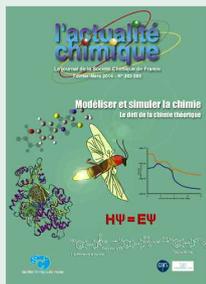
Éditorial	1
Formation ou information ? Des MOOC aux OER..., par R.A. Jacquesy	1
Clin d'œil étymologique	4
À propos du kaolin, par P. Avenas	4
Chroniques	5
Une stratégie industrielle payante, par J.-C. Bernier	5
Modéliser et simuler la chimie	7-112
Le défi de la chimie théorique	
Histoire de la chimie	113
Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres. III - La Société de Chimie Industrielle face au problème de l'alcool, par C. Molles	113
Hommage	118
Hommage à Michel Fayard (1928-2014)	
- Michel Fayard, un patron, par D. Gratias	118
- Michel Fayard, le chimiste aux semelles de vent, par M. Tissier	119
En bref	120
Livres et médias	123
Agenda	126
Actualités de la SCF	127

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !



Modéliser et simuler la chimie Le défi de la chimie théorique

7-112

Coordinatrice : Gilberte Chambaud

Couverture : Étude de la bioluminescence des lucioles.

La transformation de la luciférine au sein de l'enzyme conduit à un état singulet excité du composé oxyluciférine. La transition électronique responsable de l'émission lumineuse est déterminée par des calculs hybrides QM/MM prenant en compte l'environnement enzymatique.

Illustrations gracieusement fournies par Isabelle Navizet, Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Échelle, Équipe de Chimie Théorique, Université Paris-Est Marne-la-Vallée.

Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info.

Introduction

7

- Modéliser et simuler la complexité de la chimie : le défi de la chimie théorique, par **G. Chambaud** et **C. Pouchan** 7
 Chimie théorique : les défis d'une filière de formation à faibles effectifs, par **R. Poteau**, **G. Chambaud** et **S. Antonczak** 8
 La chimie théorique, Cendrillon de l'Université française, par **J.-L. Rivail** 9

Développements méthodologiques

13

- Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, par **T. Leininger** et **J. Toulouse** 13
 Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité, par **C. Adamo**, **E. Rebolini** et **A. Savin** 22
 Approches pour le traitement des solides et des surfaces, par **A. Markovits** et **M.-B. Lepetit** 29
 La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces, par **I. Demachy** et **J.-P. Piquemal** 37
 Les méthodes hybrides : comment modéliser les phénomènes électroniques dans les systèmes complexes de grande taille ?, par **N. Ferré** et **X. Assfeld** 43
 La modélisation des vibrations des molécules : enjeux et applications, par **C. Léonard**, **P. Carbonnière**, **V. Boudon**, **T. Gabard** et **D. Talbi** 49
 Dynamiques moléculaires quantiques et classiques, par **R. Marquardt**, **J. Hénin**, **F. Dehez** et **C. Chipot** 56
 La thermodynamique moléculaire : comprendre les interactions et les propriétés des liquides ioniques, par **A.A.H. Pádua** 63
 Une solution pour les liquides : la statistique moléculaire, par **D. Borgis**, **A. Boutin** et **R. Vuilleumier** 71

Domaines d'applications

78

- La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, par **P. Sautet** 78
 Entreprendre une étude théorique d'un mécanisme de réaction : pourquoi ? Quoi ? Comment ?, par **H. Gérard** et **O. Eisenstein** 83
 Molécules et lumière : une histoire d'électrons, par **D. Jacquemin** et **C. Daniel** 93
 Les matériaux pour l'énergie : quels défis pour la chimie théorique ? Le cas des batteries Li-ion, par **A.-L. Dalverny** et **M.-L. Doublet** 100
 Le pneumatique et la chimie théorique, par **M. Couty** 108
 Les simulations numériques : ouvrir une fenêtre sur le monde moléculaire pour mieux comprendre et agir sur les systèmes biologiques, par **P. Derreumaux** et **R. Lavery** 109

Index des annonceurs

Advion	p. 48	EuCheMS	4° de couv.
ChemistryViews	p. 99	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 28
CIRIMAT	p. 55	ICSN	p. 36
CultureSciences-Chimie	p. 2	KNF	p. 92
ECPM	2° de couv.	LHCEP	p. 117
EDIF	p. 42	UPMC	2° de couv.
EDP Sciences	p. 107		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - <http://www.edif.fr>



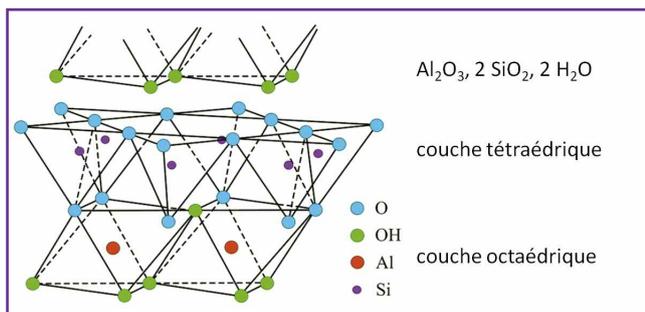
À propos du kaolin

Ce produit de chimie minérale nous met directement en relation avec la Chine ancestrale, et nous donne aussi l'occasion d'évoquer une étymologie surprise, peut-être l'une des plus étonnantes qui soit.

Un nom chinois

Le nom *kaolin* apparaît en français en 1712 dans l'une des *Lettres édifiantes et curieuses* du père jésuite d'Entrecolles, missionnaire en Chine, qui séjournait alors à Jingdezhen (à 500 km au sud-ouest de Shanghai). Cette ville était connue depuis des siècles pour l'excellence de sa porcelaine, une réputation qui se perpétue encore aujourd'hui. Or le père d'Entrecolles divulguait ainsi l'un des secrets de fabrication de la porcelaine à l'époque : l'utilisation d'une argile blanche particulière, extraite d'un gisement situé près de Gaoling, un village englobé par la suite dans l'agglomération de Jingdezhen. Gaoling s'écrit en chinois 高岭, formé de 高 *gao*, ou *kao*, « haut », et 岭 *ling*, « colline », ce qui rappelle l'existence d'une colline toute proche.

C'est donc l'importance historique de ce gisement, maintenant épuisé, qui est à l'origine du nom *kaolin*, adopté dans le monde entier : *caolin* en espagnol, *kaolin* en anglais, *Kaolin* en allemand...



Structure d'un feuillet de kaolinite, constituant principal du kaolin.

Du kaolin à la porcelaine

Jusqu'au début du XVIII^e siècle, l'Europe a importé toute la porcelaine fine de Chine, où le secret en était conservé, ce qui explique le nom usuel de la porcelaine en anglais, *china*. En fait, l'obtention d'une porcelaine translucide nécessitait la vitrification d'une pâte comportant du kaolin, un procédé qui n'a été mis au point que dans les années 1710 en Europe, à partir de révélations des connaissances chinoises, et aussi à partir de travaux menés en Allemagne, à Meissen, d'où est issue la célèbre porcelaine de Saxe.



La porcelaine est une céramique fine et translucide.

Mais ce qui intrigue, s'agissant d'étymologie, c'est ce nom de *porcelaine*, qui rappelle un peu celui de *porcelet*, ce qui semble *a priori* résulter d'un pur hasard...

La porcelaine est aussi un coquillage...



Coquillage appelé porcelaine, ou cauri (de son nom en tamoul).

C'est dans l'édition en ancien français de 1298 du *Livre des merveilles* de Marco Polo, ou *Devisement du monde*, que ce nom apparaît pour désigner d'abord un

coquillage marin, utilisé alors comme monnaie en Asie, et toujours nommé *porcelaine* en français aujourd'hui.

Dans la suite du texte, Marco Polo mentionne une cité chinoise où « se font escuelle de porcellaine, grant et pitet, les plus belles que l'en peust deviser. » C'est donc par analogie d'aspect avec le coquillage vernissé et translucide que le nom de *porcelaine* a été donné à la précieuse matière céramique, comme si les hommes avaient voulu reproduire cette merveille de la nature. Certains pensaient même que le secret était d'incorporer de la poudre du coquillage dans la pâte à porcelaine.

La question est maintenant de savoir pourquoi le coquillage a été nommé *porcelaine*.

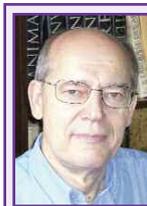
... un coquillage aux formes suggestives

Le nom *porcelaine* était en fait la transcription de l'italien *porcellana*, désignant d'abord le coquillage, et par analogie la matière céramique. Or *porcellana* ne peut être qu'un dérivé de *porcella*, « petite truie », ou de *porcello*, « porcelet ». Certes, le coquillage, vu de dessus ou de profil, ressemble vaguement à un petit cochon. Ainsi, sur les côtes bretonnes, on ramasse de petites porcelaines, auxquelles on donne encore parfois le nom familier de *petit cochon*. Au fond, on peut rapprocher cette métaphore de celle du but à la pétanque, appelé plus souvent *cochonnet*, parce qu'il est bien rond, comme un petit cochon.

Il existe cependant une autre interprétation étymologique, plus imagée et plus osée, qui est retenue par la majorité des dictionnaires : le même coquillage, vu autrement, rappellerait l'organe procréateur de la truie, fort caractéristique de cet animal comme on le sait. Il faut dire que la truie est la source d'un certain nombre de métaphores évocatrices (le nom *écrou* vient par exemple du latin *scrofa*, « truie », parce que l'écrou est la partie femelle du système vis-écrou).

Épilogue

Il est donc certain, aussi surprenant soit-il, que le latin *porcus*, « porc », est à l'origine du nom de la *porcelaine*, de Saxe, de Sèvres ou de Limoges. Ce nom, comme celui du kaolin, s'est généralisé aux autres langues d'Europe : *porcelana* en espagnol, *porcelain* en anglais, et même *Porzellan* en allemand, où la surprise est peut-être plus grande encore car le nom du porc (*Schwein*) ne se perçoit pas du tout dans *Porzellan*.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

Une stratégie industrielle payante



Lacq Cluster Chimie 2030, qui fournira le gaz aux industries présentes sur le bassin.
© Laurent Pascal/Total.

Le 14 octobre 2013, dans la salle de commande des compresseurs, on a stoppé la distribution du gaz de Lacq dans le réseau gazier, mettant fin à 54 ans d'alimentation de ce gaz sur le territoire. L'aventure avait commencé en 1951 lorsque les forages menés par la SNPA (Société Nationale du Pétrole d'Aquitaine) avaient atteint à 3 550 m de profondeur une fabuleuse réserve de 262 milliards de m³. De la découverte à l'exploitation, ce ne fut pas un long fleuve tranquille. Ce gaz jaillissait à une pression de plus de 600 bars, à 150 °C, et sa composition (70 % de CH₄, 10 % de CO₂, 15 % de H₂S) acide et nauséabonde fit dire au pompier américain Myron Kinley appelé en catastrophe pour boucher le puits : « *ce gaz ne vaut rien, rebouchez, plantez de l'herbe et remettez-y les vaches.* » Mais les ingénieurs « frenchies » avaient de l'audace et de la persévérance. Il fallut quelques années pour que les aciéries de Pompey mettent au point un acier austénitique résistant à la corrosion et que Vallourec en fasse des tubes, tandis que les ingénieurs de la SNPA concevaient et bâtissaient une plate-forme de désulfuration. Dès 1957, ce sont près de 33 millions de m³ par jour qui sont exploités, soit alors près du tiers de la consommation nationale. Durant plus de quarante ans, la fourniture au réseau gazier continuera, avec évidemment des quantités plus basses – 13 millions de m³/j en 1970 et encore 2,5 millions en 2012 (5 % de la consommation française).

En 1958 se bâtissait près de Lacq, à Mourenx, une cité capable d'accueillir les milliers d'ouvriers et de cadres

appelés à venir travailler sur le site. Le gaz de Lacq devenait le symbole d'une nation industrielle dont la France gaulliste se plaisait à souligner l'importance pour l'indépendance énergétique du pays, et qui devint stratégique après la perte des champs gaziers et pétroliers du Sahara en 1962.



Au cours de ces presque soixante années, les acteurs industriels – SNPA, puis Elf et maintenant Total – avaient fait évoluer le bassin de Lacq qui comportait 8 000 personnes en le diversifiant grâce à la chimie. Car dès 1975, l'épuisement de la poche de gaz était programmé. Plusieurs scénarios étaient possibles : exploiter le gisement jusqu'à la fin en puisant toujours 3 millions de m³/j jusqu'en 2018, ou réduire la production à 300 000 m³/j sur une période estimée à trente années, et s'en servir comme matière première. C'est cette dernière solution qui a été adoptée, permettant de garder vivant un site de 160 ha classé Seveso 2, avec des habitudes de sécurité et des compétences précieuses.

Le gaz fournit l'énergie et la matière première à un environnement industriel unique, le « Lacq Cluster Chimie 2030 » (LCC30). C'est la SOGEBI (Société Béarnaise de Gestion Industrielle) qui gère la plate-forme de surface du puits, sépare les gaz et fournit la vapeur aux usines du site : Total bien sûr, mais aussi Arkema, Air Liquide, Abengoa, Sanofi, Novasep, Rexam, Chimex, Finoga, et plus récemment Toray. Depuis plus de dix ans, un groupement d'intérêt public, le GIP « Chemparc », a la charge d'accueillir les nouveaux groupes et de faciliter l'installation d'usines sur le site ; il gère aussi un espace destiné aux jeunes pousses chimiques, « Chem Start'up ».

Cette organisation et cette prévision intelligente à long terme font que près de 8 000 personnes travaillent toujours sur le site.

Quelles sont donc les retombées positives de ce « sale gaz » qui ne valait pas grand-chose en 1951 ?

- Elf Aquitaine et maintenant Total ont acquis dans cette aventure une expertise unique au monde sur les gaz chargés en acide qui fait intervenir le groupe comme opérateur dans nombre de sites de ce type en Norvège, au Moyen-Orient..., pour le transfert et le stockage pour ne citer que ceux-là.

- La production de soufre dont la SNPA était devenue l'un des premiers producteurs mondiaux a accouché d'une très belle thiochimie dont Arkema est devenu le numéro un mondial. Avec 700 personnes sur le site et un groupement de recherche, sont produits la méthionine et ses dérivés, les mercaptans, les composés thioglycoliques et les solvants DMDS et DMSO.

- La diversification s'est faite vers la pharmacie, les dérivés de la biomasse, les cosmétiques (Chimex), les engrais avec Yara, et récemment les fibres de carbone avec Toray qui, dès mai 2014, produira le polyacrylonitrile, précurseur des fibres de carbone pour l'Europe, où dans l'avionique à Toulouse et dans l'automobile se développent les composites carbone.

- Les collaborations entre l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, notamment avec le centre de recherche Jean Féger, ont nourri la recherche et développement du bassin de Lacq, illustrées dernièrement par la création d'une licence pro « Polymères et composites » délocalisée à Mourenx.

Quelles leçons et quelle philosophie peuvent en être tirées en 2014, alors que la France semble bouder son industrie manufacturière ?

Il y a eu tout d'abord une volonté des industriels comme Elf puis Total de ne pas partir en laissant une friche industrielle, comme on l'a vu trop souvent dans les charbonnages et la métallurgie, mais d'examiner la ou les solutions les plus intelligentes. Il y avait et il y a toujours dans le bassin de Lacq une culture industrielle, un environnement et une mentalité qui acceptent les contraintes d'une industrie et d'un site chimique. Les habitants de Mourenx et les élus de la communauté de communes connaissent les usages de sécurité sur le site et les risques mesurés ; on ne trouve pas de « NIMBY »

(« *not in my backyard** ») à plusieurs kilomètres à la ronde et les usines respectent au mieux l'environnement. Enfin, il y a eu pour ce plan de préservation d'activités et d'emplois une réelle concertation entre les industriels, les collectivités territoriales, les syndicats et les chambres consulaires pour présenter ensemble à l'État un projet unitaire et des solutions réalistes, avec les investissements adaptés.

Cette aventure et ses conclusions très positives pour l'emploi sont sans doute le fort d'une entreprise dynamique qui a du cash et des dirigeants et ingénieurs qui ne veulent pas s'avouer vaincus. Au début, c'était un vrai western dans ce Texas béarnais, où l'on mettait des masques à gaz même dans les écuries !

Dans ce pays rude près des contreforts des Pyrénées, l'esprit mousquetaire est encore présent. On peut se poser la question de savoir si, en 2014, cette aventure industrielle serait encore possible. Avec le principe de précaution inscrit dans la Constitution, et les médias rapides à amplifier les réactions négatives d'écologistes radicaux, certains en doutent fort.

En tout cas, au bassin de Lacq et dans le Béarn, l'aventure chimique continue : longue vie au site industriel.

Jean-Claude Bernier,
le 8 janvier 2014

* « *Not in my backyard* » (« pas dans mon arrière-cour ») : qualification, souvent péjorative, de l'opposition de populations riveraines à l'implantation ou à l'extension d'une nouvelle installation dont ils considèrent qu'ils subiront des nuisances.



Le Bassin de Lacq. © Patrick Redonnet/Total.



Société Chimique de France



La SCF sur Facebook, vous aimez ?
Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

• www.facebook.com/SocieteChimiqueDeFrance?ref=profile



Modéliser et simuler la complexité de la chimie

Le défi de la chimie théorique

Gilberte Chambaud (*coordinatrice du numéro*) et Claude Pouchan

La chimie théorique, avec sa partie conceptuelle et sa partie numérique s'appuyant sur des moyens de calcul en constant développement, est devenue un outil incontournable pour le développement de la chimie au XXI^e siècle. Les concepts de base de la mécanique quantique, formulés au début du XX^e siècle, ont servi de socle aux chimistes pour construire une chimie théorique, que l'on peut résumer en *modélisation et simulation des objets moléculaires, macromoléculaires, des agrégats et des matériaux*. L'activité de la chimie théorique, c'est l'ensemble des développements méthodologiques qui permettent de tirer de l'information concrète et des données mesurables d'une équation purement mathématique dans laquelle n'entrent que les masses et charges des électrons et des noyaux des atomes considérés. Partant de systèmes très simples – H₂ est la molécule test en chimie théorique –, les chimistes ont réussi la prouesse d'oser et de pouvoir s'attaquer maintenant aux molécules et aux environnements de la vie. Il y a encore du chemin à parcourir avant de modéliser mathématiquement la vie, mais les progrès sont incessants et considérables. Cette démarche assidue est fructueuse parce qu'à chaque étape de son évolution, la chimie théorique s'est confrontée aux expériences et a avancé en dialogue avec les expérimentateurs. Dans chacun des articles de ce numéro thématique, la collaboration théorie/expérience a été soulignée, montrant la complémentarité des deux approches pour mieux comprendre la chimie. Mieux encore, la chimie théorique peut apparaître aujourd'hui comme une discipline prédictive permettant de guider l'expérimentation, voire dans certain cas de la remplacer.

Les modèles, ainsi que les méthodes développées pour les rendre opérationnels, seront exposés dans ce numéro consacré à la chimie théorique car on ne peut pas apprécier la résolution d'un problème sans connaître l'outil avec lequel on le traite. Parmi les applications, nous verrons comment sont combinées et gérées précision et complexité dans un parcours allant des petites molécules isolées ou en interaction avec un environnement donné, jusqu'aux systèmes les plus complexes que la modélisation est capable de traiter aujourd'hui.

La chimie se consacre à l'étude des molécules et des matériaux : elle s'attache à les identifier, à connaître leurs propriétés et à comprendre leur évolution, soit par réaction, soit par modification de leur structure interne. Les molécules étant formées par association d'atomes, eux-mêmes constitués de noyaux et d'électrons, nous verrons d'une part la structure électronique définissant l'état global du système (état fondamental ou excité), et d'autre part les mouvements des noyaux donnant lieu à la dynamique interne (conformation et spectroscopies) ou à la dynamique réactionnelle (réaction chimique). Des avancées importantes ont été réalisées pour le traitement des très gros systèmes biologiques, elles font appel à l'utilisation de diverses méthodes couplées au développement d'approches multi-échelles permettant à partir du nanoscopique une description du système à l'échelle mésoscopique, voire macroscopique. Ce sont ces approches qui ont été récompensées en 2013 par le prix Nobel de chimie.

Lorsque la complexité d'un système augmente, nous verrons que la seule considération des grandeurs énergétiques n'est plus suffisante et qu'il faut y associer les concepts d'entropie et de statistique. Nous aborderons des systèmes moléculaires et quelques exemples sur les systèmes organisés aux propriétés périodiques, qui demandent des développements propres et permettent d'aborder les propriétés et la réactivité aux interfaces, comme c'est le cas en catalyse hétérogène.

En France, la chimie théorique a été très active dès le milieu du XX^e siècle ; cela sera rappelé dans l'évocation historique que vous trouverez ici. Nous avons résolulement construit ce numéro avec des contributions des chimistes théoriciens français, pour montrer la richesse et la diversité des activités menées dans ce domaine, peut-être menacées par notre système éducatif actuel. Loin de donner une vision exhaustive de la chimie théorique, ce numéro sera complété en cours d'année par des aspects plus spécifiques. La communauté des chimistes théoriciens, qui réunit des chimistes et des physiciens, s'est regroupée pour une large part dès 2006 dans le Réseau Français de Chimie Théorique (RFCT)*, structure fédérative soutenue par le Ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche. Ce réseau a pu être poursuivi et consolidé avec le soutien du CNRS sous la forme du GdR RFCT et de plusieurs groupements de recherche plus spécifiques. Cette communauté a maintenant trouvé une nouvelle identité, en s'élargissant encore, dans la subdivision « Modélisation et Simulation » créée le 1^{er} janvier 2014 au sein de la division Chimie-physique, structure associée à la Société Chimique de France (SCF) et à la Société Française de Physique (SFP).

*www.chimie-theorique.cnrs.fr



G. Chambaud

Gilberte Chambaud

est professeur au Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Échelle, Université Paris-Est Marne-la-Vallée*. Ancienne directrice de l'Institut de Chimie du CNRS, elle est vice-présidente de la SCF depuis 2012.



C. Pouchan

Claude Pouchan

est professeur dans l'Équipe Chimie-Physique de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour**. Il est actuellement directeur adjoint de l'Institut de Chimie.

* Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Échelle, Équipe de Chimie Théorique, 5 boulevard Descartes, F-77454 Marne-la-Vallée Cedex 2.

Courriel : gilberte.chambaud@u-pem.fr

** Université de Pau et des Pays de l'Adour, UMR 5254, IPREM, Équipe Chimie-Physique, Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, F-64053 Pau Cedex 09.

Courriel : claude.pouchan@univ-pau.fr

Chimie théorique : les défis d'une filière de formation à faibles effectifs

Romuald Poteau, Gilberte Chambaud et Serge Antonczak

A lors que le prix Nobel de chimie 2013 vient de récompenser trois éminents chimistes théoriciens, dont Martin Karplus de l'Université de Strasbourg, ce champ disciplinaire, la chimie théorique, vit un paradoxe. Comme l'illustrent plusieurs articles de ce numéro spécial, elle reste un point central dans le développement de nouvelles connaissances fondamentales et apporte un éclairage précieux sur de nombreux travaux expérimentaux ; elle délivre représentation et interprétation des phénomènes à l'échelle moléculaire ; elle s'adapte à la puissance des outils numériques actuels ; des développements méthodologiques permanents permettent de repousser les limites de son applicabilité, aussi bien en termes de dimension des systèmes étudiés que de leur complexité physico-chimique. Il n'est pratiquement pas de structure de recherche, académique ou industrielle, qui n'ait en son sein une équipe de modélisation-simulation. Les besoins en experts qualifiés en la matière ne cessent de progresser, compte tenu du nombre croissant de sujets de recherche requérant d'une part de savoir utiliser avec recul et esprit critique les nombreux logiciels conviviaux et robustes disponibles, et d'autre part de savoir construire des modèles théoriques capturant l'essence de la complexité expérimentale.

Or, même si dans les premières années de formation universitaire, la compréhension de la structure atomique et moléculaire est centrale, la chimie théorique est de moins en moins présente dans les enseignements de niveau master. Pourtant, sa composante chimie computationnelle, accompagnée de logiciels graphiques toujours plus performants, permet de mettre en place dès la licence des outils pédagogiques innovants pour l'enseignement de la chimie [1]. La prise en main de tels outils facilite l'appropriation par les étudiants de concepts abstraits, voire ardues, et elle abaisse leur seuil d'inquiétude vis-à-vis de ces concepts. Ceci leur permet d'être mieux disposés dans les années suivantes à devenir des utilisateurs avertis de ces outils numériques, à en approfondir les méthodes et modèles sous-jacents, et à parcourir ce champ disciplinaire si fécond. Malheureusement, dans la plupart des universités, seuls des enseignements théoriques d'intérêt général subsistent en master : symétrie et spectroscopie, modélisation moléculaire, chimie organique et inorganique physique... Les modules plus spécialisés, par nature à faibles effectifs, disparaissent de la majorité des établissements d'enseignement supérieur en raison de critères budgétaires.

Une initiative de réalisation d'un enseignement mutualisé de chimie théorique a été lancée en 2006 via le Réseau Français de Chimie Théorique (RFCT), pour pallier la disparition des DEA multi-sites [2]. Cinq Pôles régionaux ont ainsi été créés – Nord et Île-de-France (Lille et Région parisienne), Ouest (Rennes et Nantes), Est et Nord-Est (Strasbourg et Nancy), Sud-Est (Lyon, Grenoble, Nice et Marseille), Sud-Ouest (Bordeaux, Montpellier, Pau et Toulouse) – qui mutualisent des modules d'enseignements de master 2 et délivrent un « label de chimie théorique ». Les modules d'enseignements sont insérés dans les cursus des masters d'établissement qui conservent par ailleurs leurs spécificités. Ces formations concernent environ une trentaine d'étudiants par an, dont près d'une moitié déjà engagée dans la préparation d'une thèse. La menace d'extinction des filières à faible effectif est similaire dans la plupart des autres pays européens, d'où l'existence d'autres initiatives de mutualisation

d'enseignements de chimie théorique menées au niveau européen, qui, outre Groningen et Leuven, concernent essentiellement l'Europe du sud (Espagne et Italie) associée pour la partie française surtout à Toulouse [3].

Malgré ces efforts de mutualisation, les limites de l'exercice semblent atteintes. Dans les années 1980-90, au plus fort de ses effectifs, le DEA national de chimie informatique et théorique ne rassemblait qu'une trentaine d'étudiants sur le territoire ; ces effectifs étaient complétés, presque à égalité, par l'apport de parcours spécifiques dans quelques DEA régionaux de chimie-physique et de physique moléculaire. À l'heure actuelle, même si des doctorants viennent compléter les effectifs de certains modules de master 2, les formations en physico-chimie théorique et modélisation n'auront jamais qu'une audience réduite. On peut redouter que celles qui subsistent s'étiolent pour la plupart avec la génération des masters annoncés par la nouvelle loi. Avec leur disparition, on peut estimer que c'est le renouvellement générationnel de cette communauté scientifique et certaines capacités d'innovation en chimie qui sont menacés. Ce phénomène touche toutes les disciplines indispensables au développement de la science, mais peu recherchées par les étudiants, parce que non directement associées à un problème sociétal. Ces disciplines sont supportées par des communautés scientifiques de très haut niveau mais à effectif relativement réduit et réparties sur tout le territoire. La mutualisation est donc indispensable et elle pourrait bénéficier en partie des nouvelles techniques d'e-formation. Quels que soient les moyens utilisés pour cette mutualisation, elle devra passer par une aide politique à la reconnaissance de formations de master multi-sites.

[1] Chavent M., Baaden M., Hénon E., Antonczak S., Bientôt dans votre amphithéâtre, la chimie fera son cinéma !, *L'Act. Chim.*, **2012**, 363, p. 42.

[2] www.chimie-theorique.cnrs.fr

[3] www.emtccm.org/tccm-em/



R. Poteau



S. Antonczak



G. Chambaud

Romuald Poteau

est professeur à l'Université Paul Sabatier¹.

Serge Antonczak

est professeur à l'Université de Nice-Sophia Antipolis².

Gilberte Chambaud

est professeur au Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Échelle, Université Paris-Est Marne-la-Vallée³.

¹ Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Université de Toulouse - Institut National des Sciences Appliquées, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4.
Courriel : romuald.poteau@univ-tlse.fr

² Institut de Chimie de Nice, Équipe « Modélisation et reconnaissance moléculaire », UMR CNRS 7272, Faculté des Sciences, Université de Nice-Sophia Antipolis, F-06108 Nice Cedex 2.
Courriel : Serge.Antonczak@unice.fr

³ Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Échelle, Équipe de Chimie Théorique, 5 boulevard Descartes, F-77454 Marne-la-Vallée Cedex 2.
Courriel : gilberte.chambaud@u-pem.fr

La chimie théorique, Cendrillon de l'Université française

Jean-Louis Rivail

Résumé	L'avènement de la mécanique quantique a permis de comprendre la structure électronique des atomes et elle est vite apparue comme permettant l'explication du phénomène de liaison chimique. En France, les applications de la mécanique quantique à la structure moléculaire ont commencé pendant la Seconde Guerre mondiale, mais la chimie théorique a longtemps eu un statut secondaire jusqu'à ce que les développements extraordinaires de l'informatique en fassent un outil de prédiction pour la chimie.
Mots-clés	Chimie théorique, chimie quantique, mécanique moléculaire, orbitales, Hartree-Fock, DFT, histoire.
Abstract	History of theoretical chemistry in France The advent of quantum mechanics allowed to understand the electronic structure of atoms and soon appeared as able to explain chemical bonds. In France, the applications of quantum mechanics to molecular structure started during the Second World War, but theoretical chemistry was considered as a secondary science until, in connexion with the extraordinary development of computational science, it became a predictive tool for chemists.
Keywords	Theoretical chemistry, quantum chemistry, molecular mechanics, orbitals, Hartree-Fock, DFT, history.

La naissance d'une nouvelle discipline

Une ère nouvelle a commencé en décembre 1899 lorsque Max Planck publia sa théorie des quanta. Il devenait envisageable que les nombreuses questions posées par la structure électronique des atomes trouvent dans ces concepts de discontinuité une voie pour des réponses, ne serait-ce que qualitatives, et le modèle atomique de Bohr (1913) en est une illustration. Mais cette révolution en a entraîné d'autres d'une grande importance. En 1905, Albert Einstein démontrait le caractère corpusculaire de la lumière qui introduisait une dualité onde-corpuscule et finalement Louis de Broglie, en 1924, étendait cette dualité aux corpuscules matériels avec la mécanique ondulatoire. Deux années plus tard, partant de cette nouvelle mécanique et de l'équation des ondes, Erwin Schrödinger établissait l'équation fondamentale de ce qui allait s'appeler, à la suite de l'École de Copenhague, la *mécanique quantique*. Cette équation peut s'écrire sous la forme d'un opérateur différentiel du deuxième ordre dont les valeurs propres sont égales à l'énergie du système de particules dans le cas des états stationnaires et les fonctions propres constituent les fonctions d'onde du système, dont le carré du module donne la densité de probabilité de présence des particules en chaque point de l'espace pour l'état considéré. On retrouve la quantification de l'énergie et la notion de trajectoire disparaît.

Les années 1920 ont été particulièrement riches en événements importants. On peut citer la théorie du spin de l'électron et du noyau, confortée par l'équation de Dirac (1928) qui étend l'équation de Schrödinger au cas relativiste.

Cette nouvelle mécanique était ce que tout le monde attendait pour comprendre le comportement des électrons dans les atomes et les molécules. Très vite, la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène a montré

la puissance de cette nouvelle théorie qui fournissait, sans hypothèses *ad hoc*, l'énergie des différents états de cet atome ainsi que leurs caractéristiques. Le cas des atomes à plusieurs électrons est considérablement plus compliqué car il s'agit d'un redoutable problème « à N corps » qui nécessite une approche par approximations successives. Le premier niveau d'approximation consiste à décrire chaque électron dans le champ moyen du noyau et des autres électrons. On obtient ainsi un ensemble de fonctions monoélectroniques, qui remplacent les orbites du modèle de Bohr et que l'on ne tarda pas à appeler orbitales, ou spinorbitales lorsqu'une fonction de spin leur est associée. Dans l'approche Hartree-Fock, elles sont obtenues à l'aide de fonctions d'essai dépendant de plusieurs paramètres qui permettent de calculer l'énergie à partir de la fonction d'onde multiélectronique. La méthode du champ auto-cohérent (en anglais SCF pour « self consistent field ») consiste en un calcul variationnel (minimisation de l'énergie) qui conduit au choix optimal des paramètres, mais le résultat est entaché d'une erreur systématique appelée énergie de corrélation que l'on peut tenter de réduire au moyen de calculs plus sophistiqués mais considérablement plus lourds.

Le cas des molécules introduit une difficulté supplémentaire due à la présence de plusieurs noyaux. Dès 1927, Walter Heitler et Fritz London s'intéressèrent à la molécule H₂ en traduisant la notion chère aux chimistes de mise en commun des deux électrons, par une fonction d'onde électronique, combinaison des produits des deux spinorbitales atomiques satisfaisant le principe de Pauli. Cette approche conduit effectivement à la mise en évidence d'une liaison entre les deux atomes, mais la configuration d'énergie minimum correspond à une distance interatomique supérieure à la valeur expérimentale. Par la suite, un calcul variationnel combinant à la fonction de Heitler et London deux fonctions correspondant chacune au cas où les deux

électrons sont localisés autour de l'un et l'autre des deux noyaux (liaisons ioniques) fournira une représentation plus proche de la réalité. Cette approche sera par la suite généralisée, notamment par Linus Pauling, sous la forme de la *théorie de la liaison de valence* (« valence bond theory »), toujours en usage de nos jours. Elle servira aussi de support théorique à la description qualitative de la distribution électronique dans les molécules connue sous le nom de mésomérie.

Au début des années 1930, Robert Mulliken remarqua des similitudes entre les spectres électroniques des petites molécules et ceux des atomes. Il proposa de représenter les électrons, comme dans les atomes, au moyen de fonctions monoélectroniques distribuées sur l'ensemble de la molécule. Ce sont les orbitales moléculaires que l'on chercha à représenter sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales des atomes constituant la molécule : *approximation LCAO* (pour « linear combination of atomic orbitals »). Le calcul revient à celui des coefficients de ces orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire dans une approche SCF de Hartree-Fock, ce qui a pour conséquence des calculs lourds, difficiles à mener à bien à l'aide des moyens disponibles à l'époque. Les premiers calculs sur des molécules polyatomiques étaient fondés sur la remarque que dans les hydrocarbures insaturés plans, les orbitales de type π ne se combinent pas avec celles du squelette σ pour des raisons de symétrie, et que les orbitales atomiques de valence qui interviennent sont toutes identiques. Cette approche permit de rationaliser simplement de nombreuses propriétés de ces composés, d'autant plus que son extension aux molécules hétéroatomiques pouvait se faire simplement. Les énergies relatives des orbitales moléculaires, quelle que soit la méthode utilisée pour leur calcul, ainsi que leurs propriétés de symétrie, ont permis d'établir de nouvelles méthodes d'analyse des propriétés moléculaires et une chimie dite orbitale.

Concernant les systèmes moléculaires complets, le calcul non empirique (équations de Roothaan) fait appel à un très grand nombre d'intégrales étendues à tout l'espace mettant en jeu des produits de deux à quatre orbitales atomiques, ce qui représente un difficile problème de calcul numérique qui n'a trouvé de solution générale qu'avec le développement de la puissance des ordinateurs et le remplacement, au cours des années 1960, de l'exponentielle intervenant dans la partie radiale des orbitales atomiques par une combinaison de gaussiennes facilitant grandement le calcul des intégrales. C'est le principe des méthodes dites *ab initio* dans lesquelles les seuls paramètres sont ceux qui définissent les orbitales utilisées dans le calcul.

Le calcul des dérivées premières et secondes de l'énergie et les rapides développements du calcul numérique permettent la détermination automatique des géométries d'équilibre, et plus généralement des points stationnaires de la surface d'énergie d'une molécule ou d'un ensemble de molécules, ouvrant ainsi la voie aux études des forces intermoléculaires et de la réactivité chimique. John Pople a été l'un des principaux artisans de ces progrès technologiques et de leur diffusion grâce à des logiciels conviviaux.

Dans le même temps, le développement de méthodes dites post Hartree-Fock, permettant de prendre en compte une partie plus ou moins importante de l'énergie de corrélation et de corriger les résultats de l'approximation LCAO, rend possible des calculs d'une précision qui dépasse parfois celle de déterminations expérimentales.

Une petite révolution s'est produite à partir de 1965, année où Walter Kohn et ses collaborateurs ont démontré que toutes les propriétés d'un système d'électrons, y compris l'énergie, pouvaient s'obtenir à partir de la densité électronique totale. Malheureusement, on ne connaît pas la fonction de la densité qui permet de faire le calcul. Une analyse des divers termes qui contribuent à l'énergie et de certaines de leurs propriétés permet de proposer des expressions plus ou moins empiriques qui interviennent dans des méthodes dites de la *fonctionnelle de la densité* (DFT, « density functional theory ») qui rendent compte d'une partie de l'énergie de corrélation dans des calculs où la fonction d'onde demeure exprimée à l'aide d'orbitales moléculaires. Chacune des diverses fonctionnelles, largement utilisées, a des avantages et des limites bien répertoriées, concurrençant ainsi les méthodes Hartree-Fock.

Plus récemment, les méthodes dites de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD DFT, « time-dependent DFT ») se sont révélées être des outils de choix pour l'étude des états excités.

Les méthodes modernes de la chimie théorique sont particulièrement bien adaptées au calcul des forces inter- et intramoléculaires permettant de paramétrer des champs de forces classiques qui sont maintenant très utilisés dans la modélisation statistique des systèmes à très nombreux degrés de liberté (macromolécules ou liquides moléculaires) au moyen de méthodes du type Monte Carlo ou dynamique moléculaire. Enfin, les méthodes du type Car-Parrinello couplent le calcul de l'énergie et celui des forces, permettant une simulation statistique directe de systèmes dont la taille est encore limitée pour des raisons de temps de calcul et de taille de mémoire.

La chimie théorique en France

En France, comme ailleurs, les premiers travaux ont porté sur la structure électronique des atomes, mais n'ont pas été très nombreux. On peut citer la contribution de Léon Brillouin sur l'atome d'hélium et le théorème qui porte son nom (1933) ou les travaux de Philippe Pluvinage à Besançon sur le calcul d'orbitales atomiques.

La chimie théorique, au sens de la chimie quantique, y est apparue assez tardivement en comparaison avec les pays anglo-saxons et a longtemps été le parent pauvre dans l'université française. Jusque dans les années 1980, son développement a surtout été soutenu par le CNRS sans que la situation française aurait été catastrophique. À titre d'exemple, à Nancy, il a fallu attendre 1989 pour qu'un premier jeune enseignant-chercheur dans la spécialité soit recruté, et encore grâce au fait que le poste avait été explicitement étiqueté chimie théorique.

Les pères fondateurs

On peut dater la naissance de la chimie théorique au sens moderne du terme en France dans l'immédiat après-guerre, à l'Institut du Radium où, avec la complicité d'Irène et Frédéric Joliot-Curie, un jeune physicien du nom de Raymond Daudel commença à s'intéresser aux calculs moléculaires. C'est là qu'Alberte Pullman prépara la première thèse de chimie théorique soutenue en France, en 1946. Jean Barriol, qui ramenait de captivité des travaux de mécanique quantique moléculaire, fut le premier titulaire d'une chaire de chimie théorique, créée à Nancy en 1948.



Les fondateurs de la chimie théorique en France.

De gauche à droite : Raymond Daudel (1920-2006), Alberte (1920-2011) et Bernard Pullman (1919-1996), Jean Barriol (1909-1989) et Gaston Berthier (1923-2009).

Cette même année, du 12 au 16 avril, se tenait à Paris, sous l'égide de la Société de Chimie physique, un « Colloque international de la liaison chimique » qui réunissait les meilleurs spécialistes étrangers de la spécialité.

En 1954, Bernard Pullman est nommé professeur de chimie théorique à Paris et, avec son épouse Alberte, il organise un laboratoire en relation étroite avec l'École Normale Supérieure. Auparavant, cette équipe s'était adjointe un collègue qui deviendra rapidement une figure de proue de la chimie théorique française, et ce, jusqu'à sa mort en 2009, à l'âge de 86 ans : Gaston Berthier qui apporta une contribution tout à fait remarquable aux méthodes de calculs post Hartree-Fock. En 1959, ce laboratoire migra vers l'Institut de Biologie Moléculaire pour fonder le Laboratoire de biochimie quantique. De son côté, Daudel fondait le Centre Français de Chimie Théorique qui deviendra, en 1959, le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (CMOA). Dans les années 1960, ces deux institutions parisiennes jouent un rôle capital dans le développement de la discipline, avec les séminaires du CMOA et des écoles d'été qui ont lieu à Menton. C'est là que se sont formés la plupart de ceux grâce à qui la chimie théorique française a pu relever le défi de combler son retard et qui prirent l'habitude de se rencontrer au cours des « Réunions des chimistes théoriciens français » (puis francophones) à partir de 1984.

Ces débuts ont profité de l'édition d'ouvrages qui feront date : les deux traités de mécanique quantique de Barriol (*Mécanique quantique* en 1952, PUF, et *Éléments de mécanique quantique* en 1966, Masson), *Les théories électroniques de la chimie organique* des Pullman (1952, Masson) et *Quantum Chemistry* de Daudel, avec Roland Lefèvre et Carl Moser (1959, Interscience Publishers).

La première génération

En 1957, André Julg, qui avait préparé une thèse théorique à l'École Normale Supérieure, arrivait à Marseille pour y fonder un laboratoire de chimie théorique. D'autres jeunes universitaires, issus eux de laboratoires expérimentaux en chimie physique ou organique, faisaient le choix d'une approche théorique de leur spécialité. Ce fut le cas de Jean Hoarau, formé à la magnétochimie, qui créa un groupe de chimie théorique dès 1956 à Bordeaux, suivi par Claude Guérillot à Rennes dans le domaine de la chimie

organométallique, puis de Jean Deschamps à Pau (1968), où la chimie expérimentale s'est développée en étroite relation avec la théorie.

Par ailleurs, le très actif noyau parisien a commencé, à la même époque, à essaimer dans la région parisienne. Ce fut le cas de Roland Lefèvre, qui rejoignit le Laboratoire de photophysique d'Orsay, ou de Josiane Serre qui, prenant la sous-direction puis la direction de l'École normale supérieure de jeunes filles (ENSJF), transporta son activité dans le laboratoire de Montrouge.

Le cas de Toulouse est un peu particulier. Au départ, c'est un physicien, Philippe Durand, travaillant au remplacement des couches internes des atomes par des pseudopotentiels, qui accueillit deux chercheurs CNRS, transfuges de Paris : Jean-Paul Malrieu en 1974, puis Jean-Pierre Daudey quatre ans plus tard. L'arrivée de ces deux spécialistes de calculs post Hartree-Fock performants constitua le point de départ d'un important groupe de chimie théorique, dont les activités très variées se situent à la frontière avec la physique.

Pour compléter l'évocation de ce qui fut la première vague de créations de groupes de théoriciens hors de Paris, il convient de citer deux jeunes maîtres de recherche (DR2 dans la nomenclature actuelle) invités à créer de toutes pièces une équipe de théoriciens : en 1964, au Laboratoire de chimie physique d'Orsay, Lionel Salem développa un groupe orienté vers la théorie de la réactivité chimique et la dynamique réactionnelle, et en 1968 à Strasbourg, Alain Veillard orienta son activité vers les composés de métaux de transition.

Avant de clore l'inventaire de cette époque quelque peu héroïque, il convient de signaler le groupe que Bernard Lévy, en provenance de l'ENSJF et spécialiste des calculs post Hartree-Fock élaborés, créa au sein du Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements d'Orsay en 1986.

Cette liste, à laquelle s'ajoute le laboratoire de Nancy, donne un aperçu de la géographie des groupes constitués de chimie théorique en France pendant de nombreuses années, si l'on ne prend pas en compte quelques individualités isolées au sein de laboratoires expérimentaux. Ce n'est qu'au début des années 1990 que l'on commencera à voir fleurir des groupes de théoriciens dans la plupart des universités, souvent en relation avec les préoccupations des expérimentateurs locaux et dont l'activité est décrite dans les articles de ce numéro spécial.

Les moyens de calcul

Les pionniers n'ont disposé, pendant longtemps, que des moyens traditionnels de calcul dont les plus élaborés étaient les calculatrices mécaniques de bureau. André Julg estimait à plus de 4 000 heures le temps passé au calcul SCF du système π de l'azulène (dix électrons) qui nécessite l'évaluation d'environ 4 500 intégrales et un calcul itératif qui, dans le cas considéré, convergait mal et l'a obligé à mettre au point une procédure originale.

Les chercheurs parisiens ont assez rapidement eu accès à un ordinateur électronique adapté à leurs besoins de l'époque. En province, la situation était moins favorable et exigeait des chercheurs qu'ils adaptent leurs programmes de recherche aux moyens dont ils disposaient. À Nancy, où un centre de calcul a rapidement vu le jour, la configuration de l'ordinateur, dans les années 1970, était définie par les besoins de la lexicographie et convenait mal pour le calcul scientifique. Seules les méthodes semi-empiriques pouvaient raisonnablement être employées pour les calculs moléculaires. Le choix fut fait de développer pour ces méthodes des modules de calcul annexes en vue de leur utilisation ultérieure dans des calculs *ab initio*. C'est ainsi que, grâce au talent de programmeur de Daniel Rinaldi, fut développé le premier module simulant les effets de solvant dans un calcul quantique à l'aide d'un modèle de milieu continu. Le principe de ce modèle est à la base des méthodes dites de champ de réaction auto-cohérent (en anglais SCRF, « self-consistent reaction field ») dont diverses variantes sont encore utilisées de nos jours dans des calculs de routine.

À l'époque, la principale ressource de calcul était le Centre Inter-Régional de Calcul Électronique (CIRCE) situé à Orsay et il n'était pas rare de voir les provinciaux prendre le train avec leurs longs cartons de cartes perforées pour s'y rendre.

La révolution est venue avec l'apparition des stations de travail qui permettaient d'effectuer au laboratoire des calculs d'une certaine importance, et de la téléinformatique qui donne maintenant accès depuis le laboratoire aux centres de calcul du monde entier.

La mécanique statistique

Les propos qui précèdent concernent essentiellement la chimie dite quantique, mais les systèmes moléculaires présentant un grand nombre de degrés de liberté ne peuvent être raisonnablement traités en ne considérant qu'une seule configuration. La théorie statistique des liquides moléculaires avait été abordée dès les années 1930 par Jean Yvon, mais il est vite apparu qu'une approche générale de divers systèmes (liquides, solutions, macromolécules) pouvait être abordée par des simulations numériques au moyen de méthodes connues sous le nom de Monte Carlo ou dynamique moléculaire, techniques auxquelles Loup Verlet à Orsay a apporté une contribution significative. Dans cette spécialité et plus proche de la chimie, il convient de signaler le Laboratoire de physique théorique des liquides fondé par Savo Bratos en 1969 à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), dont l'activité fait une place importante à la physicochimie des liquides moléculaires.

On ne peut pas cacher que calculer les énergies de millions de configurations pouvant comporter plusieurs milliers d'atomes au moyen des méthodes, même simplifiées, de la chimie quantique est encore difficilement envisageable de

nos jours. L'utilisation de champs de forces classiques pouvant être très élaborés s'est révélée très efficace dans ce que l'on désigne généralement par l'appellation de mécanique moléculaire. Ces champs de forces nécessitent une analyse détaillée des forces intermoléculaires et entre atomes non directement liés, et dans ce domaine, les contributions du regretté Pierre Claverie sont, encore aujourd'hui, considérées comme fondamentales. L'usage de ces champs de forces est limité par le fait qu'ils sont incapables de rendre compte des modifications de la structure électronique se produisant au cours d'une réaction chimique ou même lors d'interactions fortes non réactives. Cet inconvénient peut être contourné au moyen de calculs hybrides alliant l'approche quantique des parties principalement affectées par les modifications électroniques à la description du reste du système par la mécanique moléculaire. De nos jours, ces différentes méthodologies permettent couramment le calcul des propriétés de systèmes quasi macroscopiques, et en particulier celui des indispensables données thermodynamiques.

Les temps nouveaux

En France, il fallut attendre les dernières années du XX^e siècle pour que la chimie théorique soit considérée comme une branche à part entière de la chimie et devienne un partenaire de la chimie expérimentale. Accompagnant les continus perfectionnements des méthodes de calcul et l'élargissement de leur champ d'application, il est incontestable que les spectaculaires performances du calcul scientifique et la diminution de son coût sont pour beaucoup dans ce changement de statut.

Comme la plupart des sciences et techniques modernes, la chimie peut donc maintenant faire appel à la modélisation informatique pour accompagner, voire précéder la mise au point d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé. Les pages qui suivent donneront au lecteur un aperçu des multiples facettes de la chimie théorique dans le paysage scientifique contemporain.

Le conte se termine bien : avec le CNRS dans le rôle de la bonne fée, la petite Cendrillon a maintenant pignon sur rue et de nombreux et beaux enfants.

Références

- Mulliken R.S., Band spectra and chemistry, *Chem. Rev.*, **1929**, 6, p. 503.
- Hartree D.R., The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I - Theory and methods, and Part II - Results and discussion, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1928**, 24, p. 89 ; Fock V., Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme, *Z. Phys.*, **1930**, 61, p. 126.
- Roothaan C.C.J., New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, p. 69.
- Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, p. 864 ; Kohn W., Sham L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, p. 1133.



Jean-Louis Rivail

est professeur émérite à l'Université de Lorraine*.

* Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, UMR 7565 UL/CNRS, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Techniques, Boulevard des Aiguillettes, BP 239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy.

Courriel : jean-louis.rivail@univ-lorraine.fr

Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger

Thierry Leininger et Julien Toulouse

Résumé	La description des propriétés de la matière à l'échelle atomique passe en principe par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, cette équation est généralement bien trop compliquée à résoudre exactement et le défi relevé par la chimie quantique depuis près de 90 ans, aidée par l'essor de l'informatique depuis 60 ans, est d'y trouver des solutions approchées. Cet article décrit les principales méthodes, devenues aujourd'hui standard, de résolutions de l'équation de Schrödinger basées sur la construction de fonctions d'onde approchées pour les systèmes moléculaires, ainsi que quelques développements actuels visant à rendre ces méthodes applicables à des systèmes moléculaires de grande taille composés de milliers d'atomes.
Mots-clés	Chimie quantique, équation de Schrödinger, fonction d'onde, corrélation électronique, méthode de calcul.
Abstract	Taking up the challenge of solving the Schrödinger equation The description of the properties of matter at the atomic scale requires in principle solving the Schrödinger equation. However, this equation is generally far too complex to be solved exactly, and the challenge taken up by quantum chemistry for about 90 years, with the help of the increased capacity of the computers for 60 years, is finding approximate solutions to this equation. This article describes the main methods, which are now standard, for solving the Schrödinger equation based on the construction of approximate wave functions for molecular systems, and some present-day developments which aim at making these methods applicable to molecular systems of large size composed of thousands of atoms.
Keywords	Quantum chemistry, Schrödinger equation, wave function, electronic correlation, computational method.



Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1933, année où il reçut le prix Nobel de physique.

Les fondements de la chimie quantique peuvent être datés à 1926 lorsque le physicien Erwin Schrödinger [1] proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'*équation de Schrödinger* et dont la résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique⁽¹⁾. Dans sa forme la plus courante (indépendante du temps), l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

où \hat{H} représente l'*opérateur hamiltonien* du système considéré (atome, molécule, solide) ; il est connu et contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau (voir encadré 1). Les inconnues à déterminer sont la *fonction d'onde* Ψ et l'*énergie* E associée.

La fonction d'onde est une fonction compliquée des positions de toutes les particules. Sa connaissance donne accès à toutes les propriétés du système. En particulier, son carré, Ψ^2 , est relié à la probabilité de détecter les particules aux positions considérées. L'écriture $\hat{H}\Psi$ doit être comprise

comme l'application de l'opérateur \hat{H} à la fonction Ψ , ce qui pourrait être noté plus explicitement par $\hat{H}(\Psi)$. Par contre, le terme $E\Psi$ désigne un simple produit entre le nombre réel E et la fonction Ψ . L'équation de Schrödinger ainsi décrite correspond mathématiquement à une « équation aux valeurs propres » et conduit à une infinité de solutions appelées *états quantiques*. À chaque état quantique correspond une fonction d'onde Ψ et une énergie associée E . L'état de plus basse énergie s'appelle l'*état fondamental*, et les autres états ayant des énergies plus grandes sont les *états excités*.

À cause de la présence de termes d'interactions pour toutes les paires de particules dans l'opérateur hamiltonien, l'équation de Schrödinger n'est soluble analytiquement que pour quelques systèmes très simples, et le défi relevé par la chimie quantique a été de trouver des résolutions approchées de cette équation. La première approximation habituellement utilisée consiste à découpler le mouvement des électrons et celui des noyaux, ce qui est justifié par le fait que les noyaux (ayant des masses beaucoup plus grandes que celle d'un électron) ont des vitesses moyennes beaucoup plus faibles que celles des électrons. Ceci est connu sous le terme d'*approximation de Born-Oppenheimer* [2]. Les propriétés électroniques sont alors décrites par une équation de Schrödinger avec un opérateur hamiltonien simplifié qui ne contient plus le terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, et dans laquelle les positions des noyaux sont maintenant de simples paramètres fixés. La résolution de cette *équation de Schrödinger électronique* donne les états quantiques électroniques, et en particulier les énergies de ces états en fonction des positions des noyaux que l'on nomme (*hyper*)*surfaces d'énergie potentielle* et qui sont le point de départ des études de réactivité chimique. On s'intéresse en premier lieu à l'état

Encadré 1

Expression de l'opérateur hamiltonien

L'expression complète de l'opérateur hamiltonien (sans inclure les effets de relativité restreinte) pour un système composé de N électrons et de K noyaux atomiques est :

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{R_k} - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k|} \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{k=1}^K \sum_{l=k+1}^K \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - R_l|}$$

où R_k désigne le vecteur donnant la position spatiale du noyau k de masse M_k et de numéro atomique Z_k , r_i désigne le vecteur donnant la position spatiale de l'électron i , m_e est la masse de l'électron, e est la charge élémentaire, \hbar est la constante de Planck réduite, et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Le premier terme, l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, s'exprime avec l'opérateur différentiel laplacien qui s'écrit, par exemple, avec les dérivées secondes par rapport aux coordonnées cartésiennes $R_k = (X_k, Y_k, Z_k)$:

$$\Delta_{R_k} = \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_k^2}$$

Le deuxième terme, l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, s'exprime aussi avec l'opérateur différentiel laplacien, par exemple en coordonnées cartésiennes $r_i = (x_i, y_i, z_i)$:

$$\Delta_{r_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Le troisième terme, l'opérateur d'énergie d'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons, dépend inversement des distances entre chaque électron et chaque noyau $|r_i - R_k|$.

Le quatrième terme est l'opérateur d'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons, qui dépend inversement des distances entre chaque paire d'électrons $|r_i - r_j|$.

Enfin, le dernier terme est l'opérateur d'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux, qui dépend inversement des distances entre chaque paire de noyaux $|R_k - R_l|$.

L'opérateur hamiltonien électronique, introduit dans l'approximation de Born-Oppenheimer, correspond aux quatre derniers termes, l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux étant négligé.

électronique fondamental, mais aussi souvent aux premiers états électroniques excités pour les études de spectroscopie ou de photochimie.

Bien que simplifiée par rapport à l'équation d'origine, l'équation de Schrödinger électronique reste insoluble analytiquement pour les systèmes à plus d'un seul électron. Deux grandes familles de méthodes de résolution approchées utilisant la puissance de calcul croissante des ordinateurs depuis les années 1950 ont été développées en chimie quantique : les méthodes basées sur des approximations directes de la fonction d'onde [3], et les méthodes contournant le calcul de la fonction d'onde à l'aide de fonctionnelles de la densité électronique [4] (voir l'article de C. Adamo *et coll.* p. 22). Ces méthodes sont aujourd'hui disponibles dans un grand nombre de logiciels de chimie quantique.

Dans cet article, nous décrivons les principales méthodes de calcul basées sur la fonction d'onde. Le point de départ est le plus souvent une fonction d'onde approchée de type *Hartree-Fock* dans laquelle les interactions électron-électron ne sont décrites que de façon moyenne. Dans un deuxième temps, la fonction d'onde est améliorée en ajoutant les effets importants de *corrélacion électronique*. Par rapport aux méthodes de fonctionnelle de la densité, les méthodes de fonction d'onde constituent une approche plus systématique et sont souvent plus précises. Cependant, leur coût de calcul croît rapidement avec la sophistication de la méthode et avec la taille du système considéré. C'est tout le défi des développements actuels que de diminuer le coût calculatoire de ces méthodes pour pouvoir décrire des systèmes chimiques plus grands et plus complexes.

Électrons indépendants dans un champ moyen : méthode Hartree-Fock

Principe de la méthode

Dans la méthode Hartree-Fock⁽²⁾, la fonction d'onde exacte Ψ d'un système à N électrons est remplacée par une

fonction d'onde approchée Φ_0 qui est un produit de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi \approx \Phi_0 = \varphi_1 * \varphi_2 * \dots * \varphi_N$$

où φ_1 est la fonction d'onde décrivant l'électron 1, φ_2 est la fonction d'onde décrivant l'électron 2, etc. Ces fonctions d'onde à un seul électron sont appelées *orbitales* et on dit familièrement qu'un électron « se trouve » dans une orbitale. Dans cette équation, le symbole $*$ n'est pas un simple produit mais un produit antisymétrique, ce qui signifie que la fonction d'onde Φ_0 contient en fait la somme ou la différence de tous les produits d'orbitales obtenus en faisant toutes les permutations possibles des électrons entre eux, une permutation de deux électrons changeant le signe du produit. Ce type de fonction d'onde Φ_0 de la forme d'un produit antisymétrique d'orbitales s'appelle un *déterminant de Slater*⁽³⁾ (voir encadré 2) et permet de prendre en compte le fait que les électrons sont des particules quantiques indiscernables les uns des autres (donc pouvant être permutées) et de type fermion (changement de signe à chaque permutation). Il en découle le *principe d'exclusion de Pauli* qui stipule que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans la même orbitale. Quand on introduit explicitement le *spin* de l'électron, un degré de liberté intrinsèque à l'électron et qui ne peut prendre que deux valeurs souvent symbolisées par \downarrow et \uparrow , alors le principe d'exclusion de Pauli s'exprime en disant qu'au maximum deux électrons de spins différents peuvent se trouver dans une même *orbitale spatiale*.

On cible en général l'état fondamental du système, et les orbitales sont alors déterminées en minimisant l'énergie associée à la fonction d'onde Φ_0 , ce qui conduit à une équation similaire à celle de Schrödinger mais pour un seul électron. Ainsi, l'orbitale i , notée φ_i , et son énergie ϵ_i associée sont déterminées par :

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

où \hat{F} est un opérateur hamiltonien contenant un terme d'énergie cinétique de l'électron, un terme d'attraction coulombienne entre l'électron et les noyaux, mais aussi un terme de répulsion coulombienne moyenne entre l'électron considéré et les autres électrons. L'approximation Hartree-Fock revient ainsi à considérer que les électrons sont indépendants et à ne prendre en compte l'interaction électron-électron qu'à travers un *champ moyen* de répulsion coulombienne généré par les autres électrons. Le champ moyen dans l'opérateur F dépend de toutes les orbitales et doit être déterminé de façon itérative. On parle alors de champ autocohérent (en anglais SCF pour « self-consistent field »).

En pratique, l'équation précédente est transformée en un problème algébrique, plus adapté à une résolution sur ordinateur, en développant chaque orbitale φ sur une base fixée de M fonctions f_1, f_2, \dots, f_M :

$$\varphi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_M f_M$$

et les coefficients c_1, c_2, \dots, c_M sont déterminés à l'aide de l'équation de champ moyen autocohérent précédemment décrite. Pour les calculs sur les molécules, on choisit en général pour chaque fonction f une fonction simple centrée sur un noyau atomique et décroissant assez rapidement à zéro à grande distance du noyau, rappelant la forme d'une orbitale atomique. Pour des raisons techniques, la décroissance à grande distance est plus souvent choisie de forme mathématique gaussienne, et on parle alors d'une *base de fonctions atomiques gaussiennes*, ou plus simplement d'une *base atomique*. L'utilisation d'une base ayant un nombre fini M de fonctions atomiques introduit une

approximation supplémentaire, mais dont l'effet peut être systématiquement réduit en augmentant le nombre de fonctions afin de s'approcher de la limite d'une base complète (ce qui demande en principe une infinité de fonctions). Un grand nombre de bases atomiques de différentes « tailles » (c'est-à-dire ayant un nombre M de fonctions plus ou moins grand) ont été développées et sont disponibles dans les logiciels.

L'importance de la méthode Hartree-Fock est qu'elle donne une première description semi-quantitative de la structure électronique des molécules, en considérant que les électrons « remplissent » les orbitales moléculaires (en respectant le principe d'exclusion de Pauli). La *figure 1* montre schématiquement le remplissage des orbitales moléculaires pour la molécule de monoxyde de carbone CO dans l'état fondamental. Les orbitales contenant un électron ou deux électrons de spins différents sont dites *occupées*. La méthode Hartree-Fock permet aussi de déterminer des orbitales *virtuelles* qui ne contiennent pas d'électrons. On distingue également les orbitales de *cœur* très contractées autour des noyaux et ne participant pas aux liaisons chimiques, et les orbitales de *valence* qui déterminent l'essentiel des propriétés chimiques⁽⁴⁾.

Limites et défaillances

La méthode Hartree-Fock donne typiquement environ 99 % de l'énergie exacte. Cependant, en chimie, on ne s'intéresse pas à l'énergie, mais à des *différences d'énergie* (entre deux systèmes ou deux états) ou à d'autres propriétés, et dans ce cas, le 1 % d'énergie manquant peut faire toute la différence⁽⁵⁾.

Encadré 2

Déterminant de Slater

La fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons *indépendants* (sans interaction entre eux) prend la forme d'un déterminant de Slater. Pour motiver et illustrer la forme de cette fonction d'onde, considérons tout d'abord le cas d'un système à deux électrons de coordonnées $x_1 = (r_1, \sigma_1)$ et $x_2 = (r_2, \sigma_2)$, où r_1 et r_2 sont les coordonnées d'espace des électrons, et σ_1 et σ_2 sont leurs coordonnées de spin. Si les électrons sont indépendants, alors la forme de fonction d'onde du système à deux électrons la plus simple à laquelle on puisse penser est un produit de deux orbitales :

$$\Phi(x_1, x_2) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$$

qui décrit l'électron 1 (de coordonnées x_1) « se trouvant » dans l'orbitale φ_1 et l'électron 2 (de coordonnées x_2) « se trouvant » dans l'orbitale φ_2 . Cependant, les électrons étant des particules quantiques indiscernables de type fermion, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons $x_1 \leftrightarrow x_2$:

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1)$$

ce qui n'est évidemment pas le cas avec la forme ci-dessus. Pour respecter cette condition, on considère un *produit antisymétrique* des deux orbitales :

$$\Phi(x_1, x_2) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)$$

qui est une combinaison linéaire d'un premier terme décrivant l'électron 1 « se trouvant » dans l'orbitale φ_1 et l'électron 2 « se trouvant » dans l'orbitale φ_2 , et d'un deuxième terme décrivant

l'électron 1 « se trouvant » dans l'orbitale φ_2 et l'électron 2 « se trouvant » dans l'orbitale φ_1 . Le facteur $1/\sqrt{2}$ est un facteur de normalisation. Cette dernière forme de fonction d'onde correspond au déterminant d'une matrice 2×2 :

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) \end{vmatrix}$$

L'extension à un système à N électrons indépendants est immédiate : la fonction d'onde s'écrit comme un produit antisymétrique de N orbitales, ce qui correspond à un déterminant d'une matrice $N \times N$ où chaque ligne est composée d'une orbitale occupée successivement par chacun des électrons :

$$\Phi(x_1, x_2, x_N) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\dots\varphi_N(x_N)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \dots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

Le facteur de normalisation $1/\sqrt{N!}$ vient du fait qu'il y a $N!$ termes dans le déterminant correspondant à toutes les permutations possibles de deux orbitales. La condition d'antisymétrie de la fonction d'onde par permutation de deux électrons est assurée par la propriété d'antisymétrie du déterminant lors de l'échange de deux colonnes.

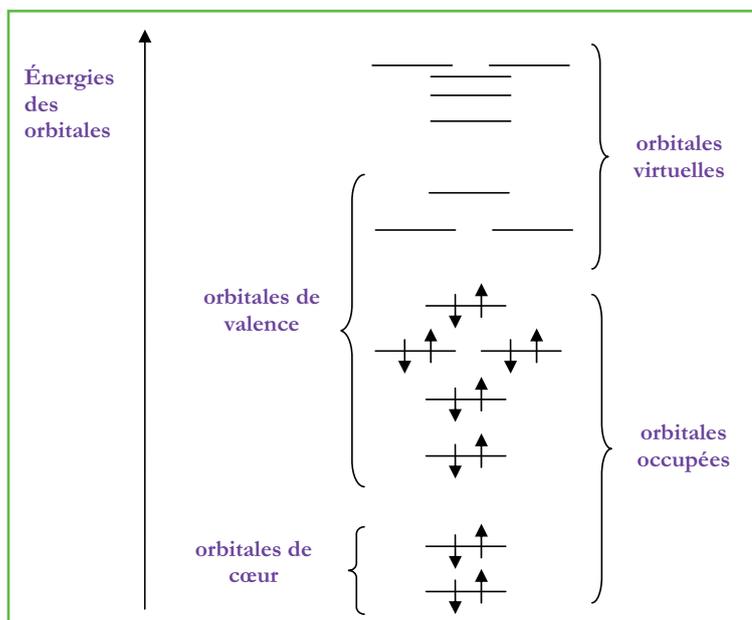


Figure 1 - Représentation schématique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et de leur remplissage par les électrons de spins \uparrow et \downarrow pour la molécule CO dans l'état fondamental.

Tableau I - Moment dipolaire électrique (en Debye) de la molécule CO calculée par la méthode Hartree-Fock (HF) avec différentes bases atomiques standard.

	Moment dipolaire	Polarité
HF avec petite base « STO-3G »	0,168	$C^{\ominus}O^{\oplus}$
HF avec base moyenne « 6-31G* »	- 0,333	$C^{\oplus}O^{\ominus}$
HF dans la limite d'une base complète	- 0,280	$C^{\oplus}O^{\ominus}$
Valeur expérimentale	0,112	$C^{\ominus}O^{\oplus}$

La précision de la méthode Hartree-Fock pour la détermination de la géométrie des molécules organiques est assez raisonnable avec des erreurs typiques de 0,025 à 0,05 Å pour les longueurs de liaison et de quelques degrés pour les angles entre deux liaisons, à condition toutefois d'utiliser une base atomique adéquate.

La situation est plus délicate pour une propriété telle que le moment dipolaire électrique d'une molécule. Les valeurs obtenues restent en général assez éloignées des valeurs expérimentales, mais la reproduction de tendance au sein d'une série de molécules est souvent possible avec l'usage de bases atomiques suffisamment grandes. Le moment dipolaire de la molécule CO est un cas difficile célèbre. Les valeurs calculées par la méthode Hartree-Fock obtenues avec une série de bases atomiques standard de tailles croissantes sont données dans le *tableau I*. Comme on le constate, avec la petite base la polarité (donnant l'orientation du moment dipolaire) est conforme à celle déterminée expérimentalement, mais il s'agit là d'une compensation d'erreur puisqu'en augmentant la taille de la base, la polarité de la molécule s'inverse et devient incorrecte. Cet exemple illustre l'importance de prendre en compte la corrélation électronique, qui est négligée dans la méthode Hartree-Fock.

Un autre exemple bien connu de défaillance de la méthode Hartree-Fock est la description de la dissociation

Tableau II - Énergies de dissociation (en kJ/mol) calculées par la méthode Hartree-Fock (HF), avec une grande base atomique, pour quelques molécules diatomiques.

L'énergie de dissociation est calculée comme la différence entre l'énergie de la molécule à grande distance interatomique et l'énergie de la molécule à la distance d'équilibre.

Molécule	HF	Expérience
H ₂	1097	434
N ₂	3388	955
F ₂	1059	154

de liaisons chimiques. Dans le *tableau II*, qui donne les énergies de dissociation calculées par la méthode Hartree-Fock pour quelques molécules diatomiques, on peut constater que les énergies de dissociation sont en fort désaccord avec les valeurs expérimentales. Ceci s'explique par le fait que, quand on s'approche de la limite de dissociation, les orbitales moléculaires relatives à la liaison (orbitales liante et anti-liante) deviennent proches en énergie, et il y a alors compétition entre plusieurs schémas d'occupation de ces orbitales par les électrons. Dans la méthode Hartree-Fock, on utilise une fonction d'onde à un seul déterminant de Slater qui ne peut décrire qu'un seul de ces schémas d'occupation. Une solution partielle conservant une fonction d'onde à un seul déterminant de Slater consiste à augmenter la flexibilité de la fonction d'onde en autorisant les paires d'électrons de spins différents à occuper des orbitales différentes. Cette variante de la méthode Hartree-Fock dite « sans contrainte » (en anglais UHF pour « unrestricted Hartree-Fock ») brise cependant des symétries d'espace et de spin du système et n'est souvent pas satisfaisante.

Une solution plus satisfaisante à tous ces problèmes consiste à utiliser des fonctions d'onde à plusieurs déterminants de Slater qui permettent de décrire les effets de corrélation électronique.

Décrire la corrélation électronique : méthodes à plusieurs déterminants de Slater

Le terme *corrélation électronique* désigne tous les effets d'interaction électron-électron au-delà du champ moyen Hartree-Fock. On distingue habituellement deux régimes limites de corrélation électronique : la *corrélation « statique »* et la *corrélation « dynamique »*. En pratique, la frontière entre ces deux types de corrélation est floue, mais cette classification est néanmoins utile pour élaborer différentes stratégies de construction de fonctions d'onde approchées.

Le point commun de toutes les méthodes décrites dans cette partie est que la fonction d'onde exacte Ψ est approchée par une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$\Psi \approx c_0\Phi_0 + c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots$$

avec c_0 le coefficient associé au déterminant Φ_0 , c_1 le coefficient associé au déterminant Φ_1 , etc. Quand on cible l'état fondamental, le déterminant ayant le plus grand coefficient est habituellement le déterminant Hartree-Fock Φ_0 . Les autres déterminants Φ_1 , Φ_2 , etc. peuvent être vus comme engendrés à partir du déterminant Hartree-Fock Φ_0 par promotion d'un ou plusieurs électrons d'orbitales

occupées vers des orbitales virtuelles. On parle de *déterminants excités*. Les différences entre les diverses méthodes résident dans le choix des déterminants inclus et la façon de calculer les coefficients. Par rapport à la référence Hartree-Fock, la prise en compte de la corrélation électronique se traduit par une diminution de l'énergie par une quantité appelée *énergie de corrélation*.

Décrire la corrélation statique : méthode du champ multiconfigurationnel autocohérent

La corrélation statique se rencontre dans les systèmes où les électrons peuvent occuper de plusieurs façons des orbitales proches en énergie. Cette situation est relativement courante en chimie, par exemple pour les processus de rupture de liaisons ou les métaux de transition à cause de couches électroniques incomplètes. Il faut alors remplacer la méthode Hartree-Fock par une méthode de calcul capable de traiter sur le même plan plusieurs déterminants de Slater. La méthode du *champ multiconfigurationnel autocohérent* (en anglais MCSCF pour « multiconfiguration self-consistent field ») permet cela en optimisant simultanément un jeu d'orbitales et les coefficients des déterminants par minimisation de l'énergie associée à une combinaison linéaire de déterminants.

En pratique, le choix des déterminants de Slater à inclure dans la fonction d'onde est souvent réalisé en sélectionnant un ensemble d'*orbitales actives* et d'électrons et en incluant tous les déterminants possibles obtenus en distribuant les électrons dans ces orbitales. Cette approche est connue sous le terme *espace actif complet* (en anglais CAS pour « complete active space »). Le choix de l'espace d'orbitales actives est laissé au bon sens chimique de l'utilisateur. La *figure 2* montre l'exemple d'occupations des orbitales pour trois déterminants générés avec l'espace actif des orbitales de valence pour la molécule CO.

Il est relativement délicat de choisir l'espace d'orbitales actives. Choisir l'espace des orbitales de valence dans sa globalité est souvent une solution robuste ; néanmoins, ceci peut vite conduire à un nombre gigantesque de déterminants, celui-ci croissant de manière combinatoire avec le

nombre d'orbitales actives. Le nombre de déterminants pouvant être générés en distribuant n électrons dans n orbitales spatiales est en effet donné par le nombre de combinaisons C_{2n}^n . Ainsi, pour n grand, ajouter deux électrons et deux orbitales multiplie grossièrement ce nombre par 16, soit au rythme actuel l'équivalent d'environ six années de développement technologique en informatique. Par ailleurs, il faut parfois ajouter des orbitales au-delà de l'espace de valence pour décrire correctement le système. En règle générale, il convient d'inclure dans l'espace actif les orbitales importantes pour le système et le processus auquel on s'intéresse, par exemple :

- orbitales π pour les systèmes à liaisons conjuguées ;
- orbitales liantes et anti-liantes correspondantes pour la rupture de liaisons ;
- orbitales impliquées dans les transitions électroniques en spectroscopie.

Décrire la corrélation dynamique

La corrélation dynamique résulte de la répulsion coulombienne entre deux électrons à relativement courte distance l'un de l'autre. Pour la décrire, il faut inclure dans la fonction d'onde un grand nombre de déterminants de Slater obtenus en excitant les électrons vers des orbitales virtuelles de hautes énergies (au-delà de l'espace des orbitales de valence). Cependant, contrairement au cas de la corrélation statique, chacun de ces déterminants à un coefficient relativement faible par rapport au coefficient du déterminant Hartree-Fock, ce qui permet de concevoir des approches partant du déterminant Hartree-Fock et ajoutant de façon assez systématique un ensemble de déterminants excités. Nous allons décrire trois familles de méthodes de fonction d'onde couramment utilisées pour inclure la corrélation dynamique : la *méthode d'interaction de configurations*, la *méthode des perturbations* et la *méthode des clusters couplés*.

Méthode d'interaction de configurations

Dans la méthode d'interaction de configurations, la fonction d'onde exacte Ψ est approchée par un développement systématique de la forme :

$$\Psi \approx \Phi_0 + c_S \Phi_S + c_D \Phi_D + c_T \Phi_T + c_Q \Phi_Q + \dots$$

où Φ_0 est le déterminant Hartree-Fock, Φ_S désigne génériquement les déterminants *simplement excités* (obtenus à partir de Φ_0 par l'excitation d'un seul électron vers des orbitales virtuelles), et Φ_D désigne génériquement les déterminants *doublement excités* (obtenus à partir de Φ_0 par l'excitation de deux électrons vers des orbitales virtuelles), et ainsi de suite pour les déterminants excités triplement, quadruplement, etc. Les coefficients associés à ces déterminants, c_S , c_D , c_T , c_Q ..., sont calculés en minimisant l'énergie associée à cette fonction d'onde, les orbitales composant les déterminants restant fixées à celles obtenues par le calcul Hartree-Fock précédent. La fonction d'onde dépend linéairement des paramètres, ce qui procure l'avantage de pouvoir facilement calculer simultanément plusieurs états, c'est-à-dire l'état fondamental mais aussi des états excités.

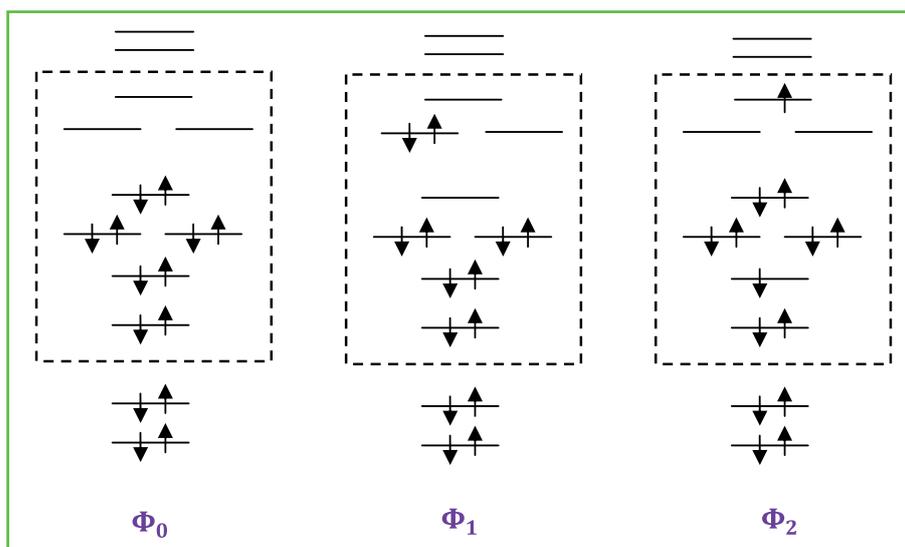


Figure 2 - Exemple d'occupations des orbitales pour trois déterminants inclus dans une fonction d'onde de type champ multiconfigurationnel autocohérent avec l'espace actif des orbitales de valence (cadre en pointillé) pour la molécule CO.

Pour un système contenant N électrons, l'ensemble complet des déterminants est obtenu en incluant tous les déterminants, jusqu'à N fois excités, pouvant être générés dans la base atomique considérée pour développer les orbitales. C'est la méthode d'interaction de configurations complète (en anglais FCI pour « full configuration interaction »). Dans la limite d'une base atomique complète, la fonction d'onde FCI est la fonction d'onde exacte et décrit donc aussi bien la corrélation statique que la corrélation dynamique. En pratique, on utilise des bases atomiques incomplètes, et la fonction d'onde FCI n'est pas exacte mais contient néanmoins un nombre de déterminants souvent gigantesque qui croît de manière combinatoire avec la taille du système. Par exemple, pour la molécule d'éthane avec une petite base atomique dite « double zêta » (comprenant neuf fonctions pour chaque atome de carbone et deux fonctions pour chaque atome d'hydrogène), on arrive à un nombre de déterminants de l'ordre de 10^{15} . Cette approche est donc réservée à des calculs de test pour des petits systèmes.

En pratique, afin de limiter le nombre de déterminants, on inclut le plus souvent dans la fonction d'onde, au-delà du déterminant Hartree-Fock, uniquement les déterminants simplement et doublement excités. Cette méthode est désignée par l'acronyme CISD (pour « configuration interaction singles doubles » en anglais) et conduit à un temps de calcul qui ne croît alors plus que de façon polynomiale avec la taille du système, plus précisément avec la puissance sixième du nombre de fonctions atomiques. Cependant, ces méthodes d'interaction de configurations tronquées ne satisfont pas les conditions de *cohérence en taille* et d'*extensivité*. Cela signifie que la somme des énergies de sous-systèmes sans interaction n'est pas égale à l'énergie du système total et celle-ci n'est pas proportionnelle au nombre d'électrons dans la limite d'un système macroscopique. Ceci se traduit par une dégradation de la description de la corrélation électronique dans les grands systèmes. Un certain nombre de corrections *ad hoc* ont été proposées pour remédier à ce défaut, la plus simple étant connue sous le nom de correction de Davidson.

Méthode des perturbations

La méthode des perturbations fournit un autre développement systématique de la fonction d'onde. Elle repose sur la réécriture de l'hamiltonien \hat{H} comme la somme d'un hamiltonien de référence \hat{H}_0 dont tous les états (fonctions d'onde et énergies associées) sont connus et d'un opérateur de perturbation \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

La fonction d'onde exacte Ψ et l'énergie associée E peuvent alors être approchées par un développement en puissances par rapport à la perturbation :

$$\Psi \approx \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots$$

$$E \approx E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

où $\Psi^{(0)}$ ne dépend pas de \hat{V} (ordre 0), $\Psi^{(1)}$ dépend de la puissance d'ordre 1 de \hat{V} , $\Psi^{(2)}$ dépend de la puissance d'ordre 2 de \hat{V} , etc., et pareillement pour l'énergie. Si la perturbation V est suffisamment petite par rapport à \hat{H}_0 , alors une bonne approximation est obtenue en tronquant le développement à un ordre bas.

En chimie quantique, on choisit habituellement un hamiltonien de référence \hat{H}_0 correspondant au calcul Hartree-Fock et la perturbation \hat{V} correspond alors à la partie de l'interaction électron-électron allant au-delà du champ moyen. Cette approche est connue sous le nom de *théorie de perturbation de Møller-Plesset*⁽⁶⁾. Le plus souvent, on s'arrête à l'ordre 2 pour l'énergie et la fonction d'onde correspondante n'inclut que des déterminants doublement excités (avec des coefficients fixés) en plus du déterminant Hartree-Fock. Cette méthode désignée par l'acronyme MP2 donne une estimation raisonnable et assez facilement calculable de l'énergie de corrélation dynamique. De plus, c'est une méthode extensive, contrairement à l'interaction de configuration tronquée. La méthode MP2 est par exemple souvent utilisée pour les optimisations de géométries moléculaires.

Méthode des clusters couplés

La méthode des clusters couplés (ou « coupled cluster » en anglais) peut être vue comme réalisant une reparamétrisation compacte du développement de la fonction d'onde effectué dans la méthode d'interaction de configurations. Par exemple, au lieu de tronquer le développement aux déterminants doublement excités comme dans la méthode CISD, l'approche correspondante pour les clusters couplés désignée par CCSD (pour « coupled cluster singles doubles » en anglais) prend aussi en compte tous les autres déterminants plus hautement excités, mais les coefficients de ces déterminants sont simplement estimés à partir de ceux des déterminants moins excités :

$$\Psi \approx \Phi_0 + c_S \Phi_S + c_D \Phi_D + c_T(c_S, c_D) \Phi_T + c_Q(c_S, c_D) \Phi_Q + \dots$$

où l'écriture $c_T(c_S, c_D)$ et $c_Q(c_S, c_D)$ signifie que les coefficients des déterminants excités triplement, quadruplement, etc. sont estimés à partir de ceux des déterminants simplement et doublement excités.

Puisqu'un déterminant triplement excité peut être obtenu à partir de trois excitations simples ou d'une excitation simple suivie d'une excitation double, le coefficient correspondant peut être estimé schématiquement (en oubliant les complications de l'antisymétrisation et de la normalisation) par $c_T(c_S, c_D) = c_S c_S c_S + c_S c_D$. De même, le coefficient d'un déterminant quadruplement excité est estimé schématiquement par $c_Q(c_S, c_D) = c_S c_S c_S c_S + c_S c_S c_D + c_D c_D$. Les seuls paramètres libres sont alors les coefficients des déterminants simplement et doublement excités, c_S et c_D , qui sont calculés en imposant que la fonction d'onde respecte au mieux l'équation de Schrödinger, ce qui conduit à un système d'équations non linéaires.

Le grand avantage de cette méthode des clusters couplés par rapport à la méthode d'interaction de configurations tronquée est d'être correctement cohérente en taille et extensive, pour un coût de calcul similaire. La variante prenant en compte les contributions explicites des déterminants triplement excités par une approche de perturbation qui est connue sous l'acronyme CCSD(T) est devenue une méthode de choix pour décrire avec précision les effets de corrélation dynamique pour l'état fondamental. Plusieurs variantes de méthode des clusters couplés sont également disponibles pour calculer les états excités.

Décrire simultanément la corrélation statique et dynamique

Beaucoup de systèmes moléculaires présentent à la fois des effets de corrélation statique et dynamique importants,

et il convient alors de décrire simultanément ces deux types de corrélation. Pour cela, le point de départ est habituellement un calcul MCSCF en utilisant un espace d'orbitales actives décrivant la corrélation statique. La corrélation dynamique est alors ajoutée en utilisant les approches décrites précédemment, généralisées pour partir d'une fonction d'onde à plusieurs déterminants de Slater et non plus de la fonction d'onde Hartree-Fock. On parle de *méthodes multi-références*.

Il existe par exemple une méthode d'*interaction de configuration multi-références* (en anglais MRCI pour « multireference configuration interaction ») et plusieurs variantes de *méthodes des perturbations multi-références*. La plus connue, désignée par l'acronyme CASPT2, est très employée pour l'étude de complexes de métaux de transition pour lesquels les deux types de corrélation sont importants. En règle générale, ces méthodes multi-références sont particulièrement utiles pour décrire les états excités dans les études de spectroscopie.

Plusieurs variantes de *méthodes des clusters couplés multi-références*, génériquement désignées par l'acronyme MRCC, ont également été proposées. Chacune a ses avantages et ses inconvénients, mais aucune n'est encore devenue standard dans la communauté.

Vers les grands systèmes moléculaires

En utilisant des algorithmes standard, le temps de calcul des méthodes de fonction d'onde précédemment décrites croît très rapidement avec le nombre de fonctions M de la base atomique. Ce nombre de fonctions étant proportionnel au nombre d'atomes dans le système considéré, le coût de calcul croît donc également très rapidement avec la taille du système moléculaire.

Par exemple, le temps de calcul de la méthode Hartree-Fock croît formellement en M^4 , ce qui signifie que si on multiplie la taille du système par dix, alors le temps de calcul est multiplié par 10 000. Pourtant, grâce à la décroissance des interactions coulombiennes entre deux particules quand leur distance augmente, les systèmes suffisamment grands peuvent toujours être divisés en sous-systèmes ayant des interactions négligeables, et il doit alors être possible dans cette limite d'obtenir un coût de calcul qui ne croît plus que linéairement avec la taille du système. Des algorithmes permettant de faire des calculs Hartree-Fock avec un temps de calcul à croissance linéaire en fonction de la taille du système ont ainsi été développés depuis plusieurs années [5]. Les techniques clés pour atteindre cela sont : travailler dans la base atomique sans passer par la construction des orbitales moléculaires délocalisées sur tout le système ; utiliser des algorithmes dits « directs » dans lesquels les quantités intermédiaires dans le programme sont recalculées quand il est nécessaire au lieu d'être écrites sur le disque dur⁽⁷⁾ ; et approcher ou négliger les interactions coulombiennes entre particules à grande distance. Avec ces techniques, on peut faire aujourd'hui des calculs Hartree-Fock sur des systèmes moléculaires ayant plus de mille atomes.

La situation est plus compliquée pour les méthodes incluant la corrélation électronique décrites précédemment. En effet, dans une implémentation standard, le temps de calcul de ces méthodes croît très rapidement avec le nombre M de fonctions de la base atomique. Par exemple, le temps de calcul de la méthode MP2 croît en M^5 , celui des méthodes CISD et CCSD en M^6 , et celui de la méthode CCSD(T) en M^7 . Par ailleurs, il faut savoir que la description

de la corrélation dynamique requiert habituellement l'utilisation d'un grand nombre de fonctions par atome (typiquement de l'ordre de dix à trente fonctions par atome). Même si la puissance des ordinateurs ne cesse de croître, ces dépendances limitent fortement la taille des systèmes accessibles. Pour cela, de très nombreux travaux ont été entrepris ces dernières années afin de rendre ces méthodes de corrélation applicables à de plus grands systèmes et tendre, comme pour la méthode Hartree-Fock, vers une croissance linéaire des coûts de calcul en fonction de la taille des systèmes moléculaires. Nous donnons ci-après quelques exemples de développements actuels : les méthodes de corrélation en *orbitales localisées*, les approches réduisant le coût de calcul des *intégrales de répulsion électron-électron*, et les *méthodes explicitement corrélées* permettant de réduire la taille de la base atomique.

Méthodes de corrélation en orbitales localisées

L'idée de ces méthodes est de remplacer les orbitales moléculaires délocalisées sur tout le système par des orbitales localisées dans des régions limitées de la molécule, et de réduire le nombre de déterminants de Slater dans la fonction d'onde en ne sélectionnant que les excitations d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale virtuelle localisée à proximité. Ceci permet d'exploiter la nature locale du phénomène de corrélation électronique en négligeant les déterminants impliquant l'excitation d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle très éloignées spatialement et contribuant très peu à la fonction d'onde. Plusieurs variantes de ces méthodes ont été développées utilisant différents critères de sélection des déterminants.

Méthodes basées sur un critère spatial

Le premier critère venant à l'esprit est basé directement sur l'éloignement spatial des orbitales localisées. Cela a été mis en œuvre principalement par les groupes de Ratisbonne et Stuttgart [6], en particulier pour les méthodes des perturbations et des clusters couplés, et popularisé grâce au logiciel MOLPRO [7]. Après un calcul Hartree-Fock, les orbitales sont localisées et réparties en divers domaines de localisation. Selon la séparation spatiale des domaines auxquels appartiennent les orbitales, diverses classes d'excitation sont prises en compte ou négligées. Des systèmes moléculaires assez étendus allant jusqu'à une centaine d'atomes ont ainsi pu être traités par les variantes locales des méthodes MP2 et CCSD (alors renommées LMP2 et LCCSD pour « local MP2 » et « local CCSD »).

Méthodes basées sur un critère énergétique

Une autre approche pour sélectionner les déterminants de Slater considère le critère énergétique de la valeur de l'« intégrale d'échange électron-électron », qui est caractéristique de l'interaction entre déterminants. Cette méthode a été mise en œuvre dans le programme d'interaction de configurations CASDI du groupe de Toulouse [8]. Contrairement à l'approche décrite ci-dessus, il s'agit ici d'une localisation des orbitales *a priori* faisant appel au sens chimique de l'utilisateur. En effet, pour les cas simples, les orbitales localisées peuvent être vues comme une simple description de la structure de Lewis du système. La nature de ces orbitales – orbitales de cœur, orbitales liantes σ , π , antiliantes σ^* , π^* , non liantes n , etc. – est conservée tout au long de leur optimisation qui peut se faire au niveau MCSCF. Les déterminants excités pris en compte dans un calcul CISD ultérieur

dépendent ensuite de la valeur de l'intégrale d'échange électron-électron nécessaire au calcul de l'énergie d'interaction entre deux déterminants. Grâce à cette approche, des systèmes inaccessibles jusqu'alors aux calculs de type CISD ont été abordés, comme par exemple l'insertion d'une molécule d'hydrogène dans un nanotube de carbone (voir figure 3).

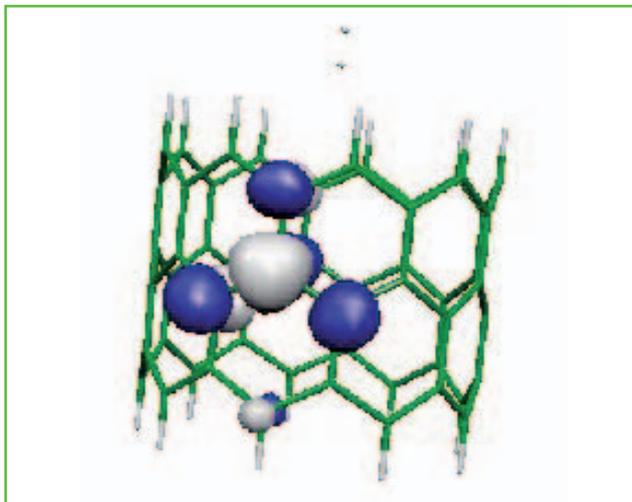


Figure 3 - Exemple d'une orbitale localisée de type π^* utilisée pour le calcul de l'approche d'une molécule H_2 vers le centre d'un nanotube de carbone.

Les lobes blancs et bleus correspondent à des signes différents de l'orbitale. Reproduit avec autorisation de Chang *et coll.* [8]. © 2012, AIP Publishing LLC.

Réduction du coût de calcul des intégrales de répulsion électron-électron

Une étape clé dans toutes les méthodes de structure électronique est le calcul des intégrales de répulsion coulombienne électron-électron dans la base des fonctions atomiques qui prennent la forme suivante :

$$\iint \frac{f_i(r_1)f_j(r_1)f_k(r_2)f_l(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2$$

où r_1 et r_2 repèrent les positions de deux électrons, $|r_2 - r_1|$ est la distance entre eux, et f_i, f_j, f_k, f_l sont quatre fonctions atomiques quelconques. S'il y a M fonctions de base, alors le nombre de ces intégrales électron-électron à calculer croît en M^4 . De plus, les méthodes de corrélation requièrent en général le calcul d'intégrales similaires en termes des orbitales moléculaires qui s'obtiennent à partir de ces intégrales atomiques par une transformation dont le coût de calcul croît en M^5 . Plusieurs approches sont utilisées pour éviter ces goulots d'étranglement du calcul.

Une première approche consiste à éviter le calcul des intégrales de valeurs très faibles en estimant *a priori* les valeurs de ces intégrales. Une deuxième approche met en œuvre des techniques pour obtenir des représentations compactes approchées des intégrales, en particulier afin de diminuer le coût de calcul de la transformation des intégrales de la base atomique à la base des orbitales moléculaires. Cette dernière approche consiste à diminuer le nombre de produits du type $f_i(r_1)f_j(r_1)$ et $f_k(r_2)f_l(r_2)$ en les développant sur une base compacte de fonctions

auxiliaires (« density fitting ») [9] ou par la transformation mathématique dite de Cholesky [10].

Ces approches sont maintenant largement diffusées au sein de plusieurs logiciels et permettent de réduire fortement les coûts de calcul en introduisant des erreurs négligeables. Par exemple, ce genre de techniques de réduction du nombre d'intégrales combinées à un algorithme MP2 travaillant dans la base atomique a permis de réaliser récemment un calcul sur un complexe protéine-ADN comportant 2 025 atomes [11] (figure 4).

Méthodes explicitement corrélées

Un problème majeur de toutes les méthodes de corrélation dynamique exposées précédemment est qu'elles nécessitent l'utilisation de bases atomiques de très grandes tailles. Ceci peut être compris par le fait que lorsque la distance entre deux électrons $r_{12} = |r_2 - r_1|$ tend vers 0, la fonction d'onde exacte devient linéaire en r_{12} et s'écrit :

$$\Psi \approx \left(1 + \frac{1}{2}r_{12}\right)\Psi(r_{12} = 0) + \dots$$

où $\Psi(r_{12} = 0)$ est la valeur de la fonction d'onde à distance nulle. Quand on essaie d'approcher la fonction d'onde exacte par un développement en déterminants de Slater construits avec des orbitales développées sur des fonctions de base atomique ne dépendant que des distances électron-noyau, il est alors nécessaire d'utiliser de plus en plus de fonctions de base très oscillantes (de moment angulaire élevé) pour tendre vers la dépendance linéaire en r_{12} .

Une façon d'éviter le problème consiste à introduire explicitement la dépendance en r_{12} dans l'expression de la

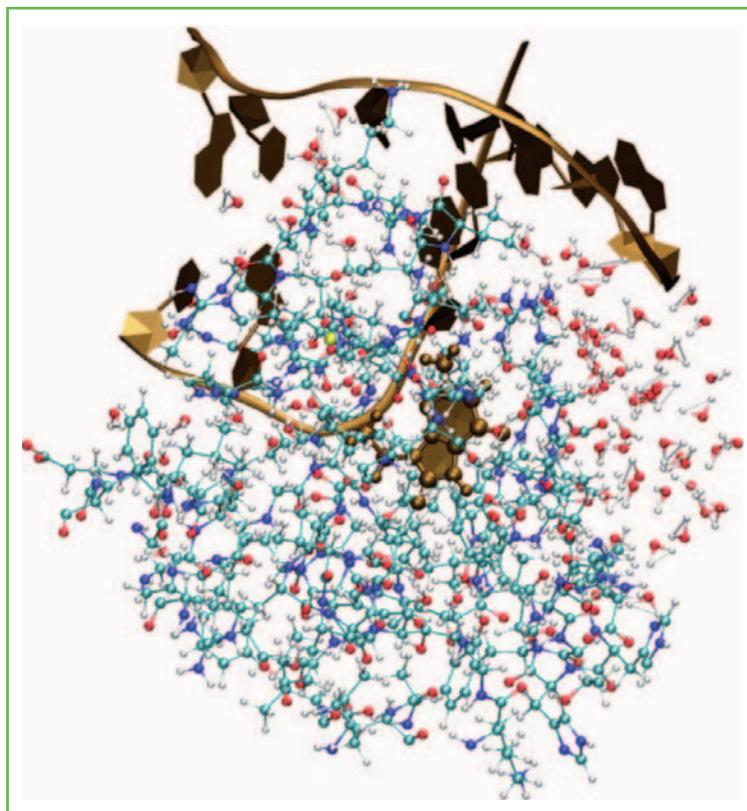


Figure 4 - Un complexe protéine-ADN comportant 2 025 atomes qui a fait récemment l'objet d'un calcul MP2.

Reproduit avec autorisation de Maurer *et coll.* [11]. © 2013, AIP Publishing LLC.

fonction d'onde. Cela a été proposé pour l'atome d'hélium dès 1929 par Hylleraas [12]. On parle alors de méthodes « explicitement corrélées ». Ces dernières années, plusieurs groupes ont développé différentes variantes de méthodes des perturbations et des clusters couplés explicitement corrélés. Suivant la forme du terme en r_{12} introduit, on rencontre les acronymes R12 ou F12 dans le nom de ces différentes méthodes. Combinées avec les méthodes en orbitales localisées et la technique du « density fitting », ce type de méthode permet d'utiliser des bases atomiques de taille modeste, tout en atteignant une précision de l'ordre du kJ/mol sur l'énergie pour des systèmes allant jusqu'à environ 50-100 atomes [13].

Conclusion

Les méthodes de la chimie quantique basées sur la résolution directe de l'équation de Schrödinger à l'aide de fonctions d'onde approchées permettent aujourd'hui d'aborder de très nombreux problèmes et ne se cantonnent plus à des systèmes modèles. La convivialité des logiciels associés aux interfaces graphiques pour la mise en œuvre des calculs et l'exploitation des résultats font que de très nombreux travaux mêlent à présent résultats expérimentaux et calculs théoriques.

Les développements actuels visent à obtenir une croissance linéaire du coût du calcul avec la taille du système étudié. L'objectif est de disposer de méthodes de calcul capables de décrire avec précision les effets de corrélation électronique dans les systèmes de grande taille composés de plusieurs milliers d'atomes. Il est essentiel que les nouveaux algorithmes développés exploitent au mieux l'architecture hautement parallèle des ordinateurs d'aujourd'hui et de demain.

À côté des méthodes de calcul basées sur la fonction d'onde décrites dans cet article, d'autres approches sont ardemment poursuivies. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité occupent aujourd'hui une place majeure en chimie quantique et leur amélioration est toujours d'actualité. D'autres approches comme les méthodes de Monte Carlo quantique pourraient prendre une place plus importante à l'avenir dans un contexte d'essor du calcul parallèle. Plusieurs développements actuels consistent à combiner ces différentes approches pour tirer meilleur profit des avantages de chacune d'elles. De manière similaire, le développement d'approches combinant des méthodes quantiques avec des méthodes de mécanique moléculaire est très actif et permet de traiter des systèmes moléculaires complexes de très grande taille avec des applications en biologie.

Notes et références

- (1) L'équation de Schrödinger ne tient pas compte des effets de relativité restreinte. Lorsque ces effets sont importants comme pour beaucoup d'éléments lourds du bas du tableau périodique, il faut alors utiliser l'équation de Dirac (1928).
- (2) Cette méthode fut développée par les physiciens Douglas Hartree et Vladimir Fock entre 1927 et 1935.
- (3) Ce nom réfère au physicien John Slater qui a le premier introduit ce type de fonction d'onde. Le terme « déterminant » provient du domaine mathématique de l'algèbre linéaire.
- (4) Pour les atomes lourds, on choisit parfois de se concentrer sur le calcul des seules orbitales de valence grâce à l'utilisation de pseudopotentiels. Ces derniers ont par ailleurs l'avantage de permettre la prise en compte à faible coût de calcul d'une partie des effets de relativité restreinte.

- (5) Par exemple, pour la molécule CO, 1 % de l'énergie totale représente de l'ordre de 2 500 kJ/mol.
- (6) Le nom réfère au physicien et chimiste Christian Møller et au physicien Milton Plesset.
- (7) On réduit ainsi considérablement l'espace mémoire de stockage et les temps d'accès aux fichiers.
- [1] Schrödinger E., Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, 1926, 79, p. 361.
- [2] Born M., Oppenheimer R., Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*, 1927, 389, p. 457.
- [3] Pople J.A., Nobel Lecture: Quantum chemical models, *Review of Modern Physics*, 1999, 71, p. 1267.
- [4] Kohn W., Nobel Lecture: Electronic structure of matter – Wave functions and density functionals, *Review of Modern Physics*, 1999, 71, p. 1253.
- [5] Ochsenfeld C., Kussmann J., Lambrecht D.S., Linear-scaling methods in quantum chemistry, *Rev. Comput. Chem.*, 2007, 23, p. 1.
- [6] Korona T., Kats D., Schütz M., Adler T.B., Liu Y., Werner H.-J., Local approximations for an efficient and accurate treatment of electron correlation and electron excitations in molecules, *Linear Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, Springer, 2011, p. 345-407.
- [7] Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M. et al., *MOLPRO, version 2012.1*, www.molpro.net.
- [8] Chang C., Calzado C.J., Ben Amor N., Sanchez-Marin J., Maynau D., Multi-scale multireference configuration interaction calculations for large systems using localized orbitals: Partition in zones, *J. Chem. Phys.*, 2012, 137, p. 104102.
- [9] Werner H.-J., Manby F.R., Knowles P.J., Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, p. 8149.
- [10] Aquilante F., Boman L., Boström J., Koch H., Lindh R., Sánchez de Merás A., Pedersen T.B., Cholesky decomposition techniques in electronic structure theory, *Linear Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, Springer, 2011, p. 301-343.
- [11] Maurer S.A., Lambrecht D.S., Kussmann J., Ochsenfeld C., Efficient distance-including integral screening in linear-scaling Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, p. 14101.
- [12] Hylleraas E.A., A new calculation of the energy of Helium in the ground state as well as the lowest term of ortho-Helium, *Zeitschrift für Physik*, 1929, 54, p. 347.
- [13] Adler T.B., Werner H.-J., An explicitly correlated local coupled cluster method for calculations of large molecules close to the basis set limit, *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, p. 144117.

Bibliographie

- Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, CNRS Éditions, 1989.
- Berthier G., *Nécessaire de chimie théorique*, Ellipses, 2009.
- Szabo A., Ostlund N.S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- Helgaker T., Jørgensen P., Olsen J., *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2013.



T. Leininger

Thierry Leininger est professeur à l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626 UPS/CNRS, Toulouse)*. Julien Toulouse est maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616 UPMC/CNRS, Paris)**.



J. Toulouse

* Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université Paul Sabatier/CNRS, 118 route de Narbonne, F-31062, Toulouse Cedex 09.

Courriel : thierry.leininger@irsamc.ups-tlse.fr

** Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie/CNRS, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex. Courriel : julien.toulouse@upmc.fr

Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité

Carlo Adamo, Elisa Rebolini et Andreas Savin

Résumé Récompensée par un prix Nobel attribué à Walter Kohn en 1998, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de chimie quantique qui connaît un essor spectaculaire depuis une vingtaine d'années. En 2012, elle a été l'objet de plus de 10 000 publications, dont une part importante concerne des applications en lien avec les expérimentateurs dans des domaines de recherche très variés. Cet article expose tout d'abord les fondements théoriques de cette méthode, en particulier dans l'approche dite de Kohn-Sham, puis il présente les différents niveaux d'approximations possibles pour l'élément clé de cette méthode : la fonctionnelle, et donne un aperçu de leurs succès et de leurs limites, dont le dépassement fait toujours l'objet d'une recherche active.

Mots-clés Densité, fonctionnelle, DFT, énergie, méthode, chimie quantique.

Abstract **Describing the electronic structure with density functionals**
Rewarded by a Nobel Prize received by Walter Kohn in 1998, density functional theory (DFT) is a quantum chemistry method which has been widely expanding for the past twenty years. In 2012, it has been used in over 10.000 articles, part of them concerning applications closely related to experiments in various research areas. This article gives a review of the basis of this method, especially in the Kohn-Sham approach, then presents the different levels of approximations that can be done for its key ingredient: the density functional, and assesses their success and their shortcomings.

Keywords Density, functional, DFT, energy, method, quantum chemistry.

En chimie, les molécules sont traditionnellement décrites comme un assemblage d'atomes joints par des liaisons (figure 1, gauche). Cette description diffère de la vision de la mécanique quantique où ces mêmes molécules sont représentées comme un ensemble de noyaux et d'électrons (figure 1, droite) soumis à des lois spécifiques qui prennent en compte non seulement les effets classiques, mais aussi les effets quantiques. Même en considérant les noyaux comme fixes, prévoir le comportement des électrons et toutes les propriétés qui en découlent constitue un problème compliqué à N corps et nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger. La forme de cette équation est connue : elle décrit le mouvement des particules à travers des termes cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Cette équation peut paraître simple a priori ; cependant, comme chaque particule interagit avec toutes les autres, il est en pratique très difficile de la résoudre, d'autant plus lorsque le nombre d'électrons du système augmente.

Une première façon de traiter ce problème consiste à considérer explicitement chaque électron dans l'équation de Schrödinger en utilisant un certain nombre d'approximations afin de rendre les calculs abordables. Avec cette approche, il est possible d'obtenir à la fin du calcul la « fonction d'onde » de l'état fondamental du système (état le plus stable) qui décrit la probabilité de trouver les électrons à un moment et à des positions donnés, ainsi que l'énergie de cet état. Malgré les approximations effectuées, ces calculs restent extrêmement complexes. De plus, les résultats étant

obtenus sous la forme d'une fonction d'onde, ils sont difficilement interprétables dans la vision traditionnelle.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT (pour « density functional theory » en anglais), constitue une alternative intéressante pour aborder ce problème, puisqu'au lieu d'une description explicite de chaque électron à travers la fonction d'onde, elle choisit de se focaliser sur une grandeur plus simple, la densité électronique, que l'on peut directement représenter en trois dimensions et donc interpréter avec une vision classique.

Dans cet article, nous souhaitons donner un aperçu du fonctionnement de cette méthode, de ses qualités et de ses défauts. Après avoir défini les termes densité, fonctionnelle et théorie, nous aborderons le problème de la construction de bonnes approximations, analyserons les succès et les limites de celles actuellement utilisées, et soulèverons la question des méthodes d'évaluation, avant de conclure sur l'avenir de cette méthode dans un paysage scientifique et informatique en plein essor.

Densité, fonctionnelle et théorie

Densité électronique

La densité électronique, $\rho(r)$, est le nombre d'électrons par élément de volume autour de la position r . Mathématiquement, c'est une fonction très simple, elle est toujours positive et son intégration sur tout l'espace fournit le nombre

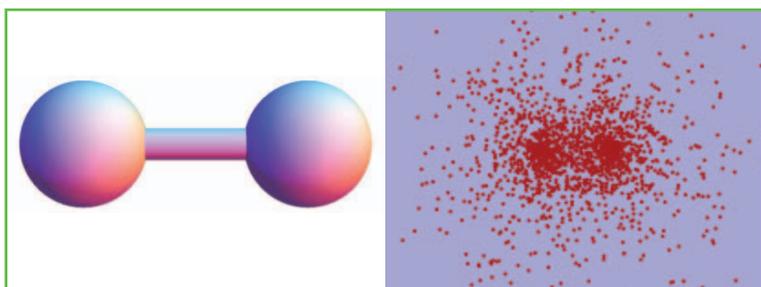


Figure 1 - Représentation de la molécule de dihydrogène H_2 en chimie (à gauche) et en mécanique quantique (à droite).

L'image de droite est une superposition d'« instantanés » montrant les électrons dans mille molécules de H_2 .

d'électrons du système, N . En pratique, la relation à la description classique des molécules se fait aisément puisqu'expérimentalement, c'est elle qui est mesurée, notamment par diffraction des rayons X. Elle contient en effet toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique telle qu'on la dessine usuellement :

- la position des atomes : les électrons, chargés négativement, se concentrent autour des noyaux, chargés positivement, ce qui se traduit par un maximum local de la densité électronique au voisinage des noyaux ;
- le type d'atomes : la taille des maxima observés est directement reliée au type de noyau.

Il est donc possible de reconstruire complètement l'assemblage d'atomes observé uniquement à partir de la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité se propose d'exprimer les propriétés électroniques des systèmes à partir de leur densité par le biais d'une fonctionnelle.

Fonctionnelle

Le terme mathématique fonctionnelle désigne une fonction qui prend en argument une autre fonction. Une fonctionnelle $F \rightarrow F[f]$ est donc une fonction qui définit comment obtenir un nombre $F[f]$ à partir de la fonction f dans son intégralité. Prenons par exemple le nombre d'électrons N d'un système ; il dépend de la densité électronique ρ qui est une fonction de la position. Il existe donc une fonctionnelle qui relie la densité de chaque système au nombre d'électrons correspondant. Dans ce cas, la fonctionnelle est très simple puisqu'il suffit juste d'intégrer la densité sur tout l'espace pour obtenir N .

En DFT, on cherche à exprimer une partie de l'énergie électronique comme une fonctionnelle de la densité. Cette approche est fondée sur une théorie exacte, bien qu'en pratique des approximations soient nécessaires.

Théorie

Dans les années 1960, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont démontré le théorème du même nom alors qu'ils travaillaient à l'École Normale Supérieure de Paris [1]. Ce théorème constitue vraiment le cœur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Kohn reçut le prix Nobel de chimie en 1998 pour ses travaux sur la DFT). En effet, il prouve qu'il est possible d'obtenir, en principe, l'énergie de l'état fondamental (c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie) d'un système d'électrons en ne connaissant que la densité électronique.

Ceci peut, a posteriori, paraître trivial à ceux qui ont l'habitude de l'analyse des structures par rayons X puisque,

comme mentionné ci-dessus, cette analyse permet d'obtenir d'une part les positions des noyaux et leur nature, et d'autre part le nombre d'électrons par intégration de la densité. On dispose donc de toute l'information nécessaire pour décrire le système et reconstruire l'équation de Schrödinger.

En fait, ce théorème va plus loin et propose une alternative à la résolution de cette équation. En effet, il démontre que l'on peut exprimer l'énergie de l'état fondamental, E_0 , comme une fonctionnelle, F , qui dépend uniquement de la densité électronique de cet état, ρ_0 , à laquelle on ajoute simplement un terme qui dépend du potentiel d'interaction entre électrons et noyaux, v_{ne} :

$$E_0 = F[\rho_0] + \int v_{ne}(r)\rho_0(r)d^3r$$

Si on remplace dans la partie droite de cette équation la densité ρ_0 , inconnue a priori, par une densité ρ choisie arbitrairement, on obtient une énergie E plus élevée que E_0 . Une procédure d'optimisation permet donc d'obtenir ρ_0 comme étant la densité minimisant l'énergie, ainsi que l'énergie de l'état fondamental correspondant, E_0 .

Le véritable apport de la DFT réside dans le changement de perspective, car c'est la densité et non la fonction d'onde qui est au centre de la théorie. Le procédé habituel de la mécanique quantique consiste à optimiser une fonction d'onde très compliquée. Le théorème de Hohenberg et Kohn ouvre la voie à une autre approche dans laquelle il est possible de trouver l'expression directe de l'énergie de l'état fondamental en fonction de la densité électronique. Cela ne nécessite que la connaissance des charges et des positions des noyaux, et l'optimisation de la densité électronique, qui est une fonction en trois dimensions beaucoup plus simple que la fonction d'onde. En utilisant la DFT, on réduit donc un problème à N corps en interaction, à un problème à une particule.

Cependant, appliquer le procédé décrit par Hohenberg et Kohn pour construire la fonctionnelle F nécessite toujours, en pratique, un effort de calcul bien trop important (sauf pour des systèmes très petits). Il est donc nécessaire de définir des approximations permettant d'exploiter efficacement la structure simple de cette expression de l'énergie.

Une forme pour la fonctionnelle de la densité

Afin de choisir judicieusement une forme d'approximation pour la fonctionnelle de la densité, il est intéressant de diviser le problème. Cela permet d'isoler les parties connues de l'énergie et de les traiter exactement, et de ne réaliser des approximations que sur la partie restante, ce qui facilite la conception d'approximations de bonne qualité.

Une partie exacte

Lorsqu'on utilise la densité pour calculer l'énergie électronique, une des composantes de cette énergie est connue et s'exprime naturellement en fonction de ρ . Il s'agit de la composante classique des interactions entre électrons, c'est-à-dire le terme de répulsion électrostatique, U . Par analogie avec la loi de Coulomb pour la répulsion de deux charges ponctuelles, le terme de répulsion U entre deux densités de charge s'écrit :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

où r_1 et r_2 sont les positions des deux électrons, et r_{12} leur distance respective. Cette énergie ainsi que toutes les grandeurs utilisées par la suite sont données en unités atomiques. Le choix de traiter de façon exacte cette partie de l'énergie électronique découle de la décision de décrire également de façon exacte l'interaction électrostatique attractive entre noyaux et électrons, $\int v_{ne}(r)\rho(r)d^3r$.

En effet, ces termes électrostatiques sont de signe opposé et jouent un rôle primordial dans la description du système. Une mauvaise description de l'interaction électrostatique pourrait briser l'équilibre subtil de ces deux contributions. Le cas de l'interaction électrostatique étant réglé, il reste à trouver des approximations, dépendantes de ρ , pour décrire le mouvement des électrons et les effets quantiques.

Mouvement des électrons : méthode de Kohn et Sham

Le mouvement des électrons, c'est-à-dire la partie cinétique de leur énergie, est particulièrement difficile à décrire à partir de leur densité. En effet, en mécanique quantique, les particules élémentaires sont classées en deux grandes familles selon leur spin, qui est une de leurs propriétés au même titre que leur charge ou leur masse et est quantifié : les fermions (dont les électrons font partie) ont un spin demi-entier et les bosons ont un spin nul ou entier.

Même en négligeant leurs interactions, ces deux types de particules ont des comportements très différents, comme on peut le voir dans la figure 2 : les bosons ont tendance à se trouver dans le même état quantique, alors que les fermions doivent satisfaire le principe d'exclusion de Pauli qui les oblige à occuper des états quantiques différents. Ces effets s'expriment notamment dans la partie cinétique de l'énergie qu'il est donc nécessaire de décrire avec soin. Pour les bosons, exprimer l'énergie cinétique en fonction de la densité se fait aisément grâce à l'occupation multiple du même état, alors que pour les fermions, le principe de Pauli rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états à considérer. À ce jour, il n'existe pas de méthode capable d'extraire avec précision, pour n'importe quel système, le mouvement des électrons à partir de la densité de façon générale. Cependant, des efforts continuent à être faits en ce sens.

La méthode de Walter Kohn et Lu Jeu Sham [2] permet de contourner ce problème en introduisant un système auxiliaire dont l'énergie cinétique est calculable explicitement, tout en prenant en compte le principe de Pauli. Pour cela, on imagine un système modèle de N fermions qui n'interagissent pas entre eux, mais qui évoluent dans un potentiel effectif qui permet de garantir que le système a la même

densité que le système réel de N électrons. Ces fermions possèdent le même spin que les électrons et respectent le principe d'exclusion de Pauli. Cependant, en éliminant l'interaction, chaque fermion peut être traité indépendamment, ce qui permet de se ramener à un problème à un corps. L'énergie cinétique de ce système fictif diffère de celle du système réel, mais a l'avantage de pouvoir s'exprimer directement à partir d'orbitales, φ_i , dites de Kohn-Sham, que l'on peut directement relier à la densité. L'énergie cinétique de ce système fictif est alors :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \varphi_i|^2 d^3r$$

et peut être calculée exactement. En revanche, les orbitales de Kohn-Sham n'ont pas de signification physique et seule la somme de leurs carrés est reliée en tout point à la densité électronique du système :

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$$

On remarque que l'introduction de ces orbitales n'est pas liée à une approximation, mais définit uniquement le calcul d'une partie de la fonctionnelle F .

Pour illustrer l'utilité d'explicitement l'énergie cinétique, on peut considérer l'exemple de l'atome de néon qui possède dix électrons. En ne prenant en compte que la densité, comment faire la distinction entre ce système et un système de dix bosons ayant la même densité ? Même si on ignore l'interaction entre particules, pour le néon, les électrons, qui sont des fermions, occupent essentiellement cinq états quantiques différents : 1s, 2s, et les trois états 2p. Par contre, les dix bosons dans l'état fondamental occupent tous un état 1s. La partie électrostatique est la même pour les deux systèmes puisqu'ils ont la même densité ; ce qui permet donc essentiellement de les différencier est leur énergie cinétique.

Le système modèle de Kohn-Sham est donc utilisé pour définir une énergie cinétique qui n'est pas celle du vrai système, mais qui permet d'introduire le principe de Pauli. Ceci permet d'alléger la difficulté de trouver des approximations pour la partie restante de l'énergie, privée des parties cinétique et électrostatique. Cette énergie est appelée énergie d'échange et de corrélation par analogie avec des définitions existantes (mais sans se recouvrir exactement avec elles) :

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - U[\rho] - T[\rho]$$

Elle doit donc décrire la partie quantique de l'interaction entre les électrons et la différence entre l'énergie cinétique du vrai système et celle du système fictif. L'expression de l'énergie dans l'approche de Kohn-Sham est par conséquent :

$$E = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v_{ne}(r)\rho(r)d^3r$$

Approximations

À ce stade, il reste donc à définir une fonctionnelle permettant d'obtenir la quantité E_{xc} à partir de la fonction $\rho(r)$. La fonctionnelle la plus naïve à laquelle on puisse penser consiste à intégrer la densité sur tout l'espace. Cependant, on a vu précédemment que cette intégrale donne uniquement le nombre d'électrons du système, ce

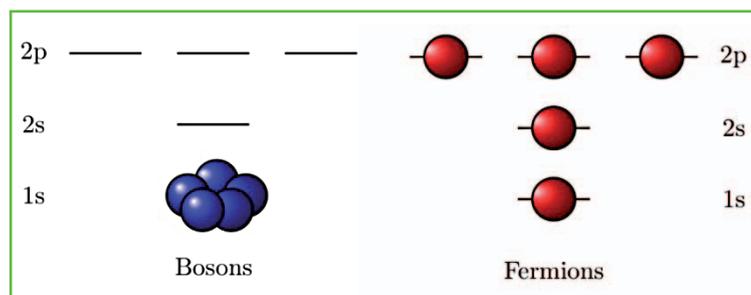


Figure 2 - Représentation des comportements respectifs de cinq bosons (à gauche) et de cinq fermions (à droite) de même spin.

qui est inutile dans le cas présent. Une approche légèrement plus complexe consiste à intégrer une fonction de la valeur de la densité en chaque point de l'espace, $\int f(\rho(r))d^3r$. Une telle fonction f ne dépend plus de la totalité de la densité mais de sa valeur en un seul point de l'espace. Cette restriction sur le type de fonctionnelle constitue la classe d'approximations que l'on appelle « locales » ou LDA (pour « local density approximation »). Une fois la fonction f définie, il suffit de connaître la valeur de la fonction ρ en chaque point r de l'espace pour calculer l'énergie. Cependant, on peut remarquer que le terme d'énergie électrostatique U ne peut pas s'écrire sous cette forme, ce qui est problématique. On peut généraliser cette approximation en faisant dépendre la fonction f , non pas uniquement de la valeur de la densité ρ au point r , mais aussi au voisinage de r . En pratique, on utilise pour cela la dérivée de la densité par rapport à la position, au point r . On parle alors d'approximations semi-locales, ou GGA (« generalized gradient approximation »). On peut ajouter une dépendance des dérivées d'ordre supérieur (comme dans les approximations méta-GGA), mais ceci ne garantit pas une amélioration systématique vers la solution exacte. Dans tous les cas, il reste à choisir la fonction f .

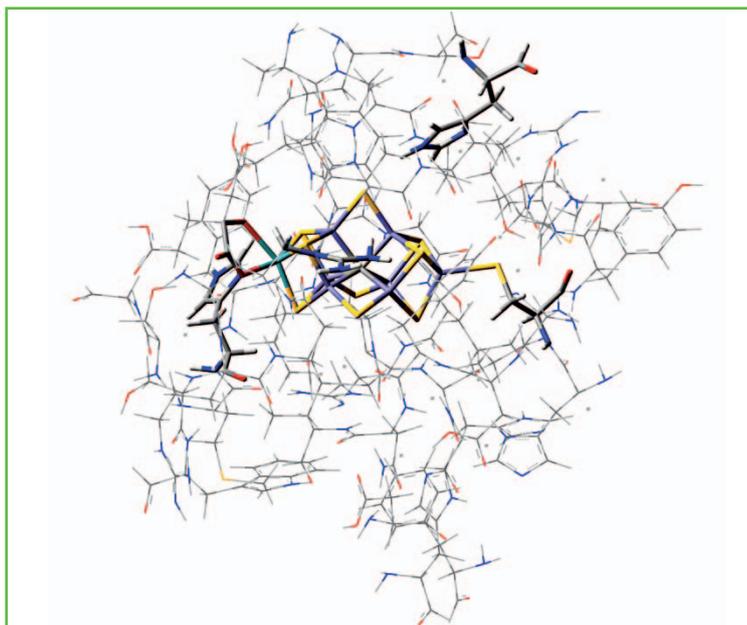


Figure 3 - Représentation du site actif de la nitrogénase.

Construction des approximations

Pour obtenir la forme explicite de la fonction f , plusieurs approches sont possibles. On peut imposer :

- des contraintes satisfaites par la fonctionnelle exacte, ce qui permet de garantir un certain nombre de propriétés pour la fonctionnelle approchée. Par exemple, en utilisant l'analyse dimensionnelle, on peut montrer que la fonctionnelle exacte d'échange doit varier linéairement par rapport à une relation d'échelle uniforme de la densité ;
- que certaines propriétés mesurées expérimentalement ou calculées par d'autres méthodes de chimie quantique considérées comme précises bien que coûteuses (énergies totales, d'ionisation, distances d'équilibre, etc.) soient reproduites (exactement ou avec des erreurs minimales) sur un ensemble de données ;
- une combinaison des deux.

Ces critères sont assurés par le choix d'une forme analytique de la fonction f , ou par une paramétrisation. Parmi la multitude de fonctionnelles proposées dans la littérature, on trouve des approximations qui n'utilisent que des paramètres théoriques déterminés à partir de contraintes théoriques et de données calculées, comme par exemple les fonctionnelles LDA. Avec ce genre d'approximation, il est plus facile d'analyser les raisons de ses succès et de ses échecs. On trouve aussi une attitude radicalement opposée, plus pragmatique, qui, pour améliorer les performances, favorise l'introduction de paramètres (jusqu'à une cinquantaine) optimisés sur des données mesurées.

Quelle que soit la manière dont ces fonctionnelles, locales ou semi-locales, ont été obtenues, elles permettent d'aboutir dans le cas général à des résultats très satisfaisants, surtout au regard de leur faible coût de calcul. Ce très bon rapport précision/temps de calcul a notamment rendu possible l'étude de diverses propriétés pour des systèmes complexes.

Domaines d'application

L'approche de Kohn-Sham est générale et peut être appliquée à l'étude des propriétés électroniques de la

matière dans différents états d'agrégation (de la molécule en phase gazeuse au cristal, en passant par les macromolécules biologiques, les polymères et les molécules en solution). Elle est utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamental, la densité électronique de cet état, ainsi que des propriétés dépendant directement de celle-ci telles que le moment dipolaire.

Un certain nombre de propriétés supplémentaires sont accessibles en faisant varier le potentiel d'interaction noyau-électron v_{ne} . En particulier, des propriétés telles que la géométrie d'équilibre et les spectres vibrationnels peuvent être déterminées à partir des variations de l'énergie de l'état fondamental avec le déplacement des noyaux. De la même façon, on peut introduire un champ électrique externe et obtenir des polarisabilités et des hyper-polarisabilités qui sont importantes en optique linéaire et non linéaire. En ajoutant un peu de complexité, on peut généraliser la théorie pour permettre également de calculer les propriétés dans des champs magnétiques. Jusqu'à présent, toutes ces propriétés concernaient l'état fondamental du système ; cependant, il est possible d'accéder aux états électroniques excités en utilisant une extension de la théorie appelée DFT dépendante du temps.

La DFT permet aujourd'hui de clarifier un grand nombre de phénomènes chimiques dans des domaines très variés, allant de la production d'énergie (photovoltaïque, piles à combustible, nucléaire) à la géochimie (minéraux, noyau de la Terre), en passant par la biologie (enzymes, protéines, ADN). Dans ce dernier domaine par exemple, on peut mentionner l'étude de la catalyse enzymatique, qui a permis la rationalisation de données expérimentales et l'élucidation de mécanismes réactionnels pour un grand nombre d'enzymes [3]. Deux des systèmes les plus étudiés, fondamentaux pour plusieurs organismes vivants, sont certainement l'hydrogénase, responsable de l'activation de l'hydrogène moléculaire, et la nitrogénase (voir figure 3), qui catalyse la réduction de l'azote moléculaire en ammoniac. Coupler les résultats théoriques DFT aux informations expérimentales permet de définir un cadre complet du mécanisme de fonctionnement des enzymes, autrefois difficilement accessibles, voire

même inaccessibles. Enfin, mentionnons que le prix Nobel de chimie 2013, Ariel Warshel, a largement utilisé la DFT pour ses travaux théoriques dans le domaine de la modélisation de la catalyse enzymatique.

L'obtention des propriétés présentées jusqu'ici est fondée théoriquement. En pratique, on arrive également à utiliser avec un certain succès la méthode Kohn-Sham pour obtenir des propriétés supplémentaires sans avoir une véritable justification théorique, comme par exemple pour caractériser la diffusion inélastique du rayonnement d'un photon par les électrons⁽¹⁾. En fonction des propriétés calculées et des systèmes considérés, il peut être intéressant de choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre, surtout dans le cas de fonctionnelles qui ont été paramétrées pour traiter un problème bien spécifique. Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont satisfaisants et permettent une analyse qualitative, voire quantitative des phénomènes. Cependant, il existe un certain nombre de cas pathologiques où ces approximations sont incapables de décrire les phénomènes observés.

Limites des approximations des fonctionnelles

Il est tout d'abord surprenant de voir que dans la plupart des cas, des approximations aussi rudimentaires que LDA et GGA suffisent à décrire de façon satisfaisante le terme d'échange et de corrélation E_{xc} . En effet, ce terme doit prendre en compte des phénomènes quantiques subtils. Comment peuvent-ils apparaître dans les approximations présentées (LDA, GGA) ? Par paramétrisation, certains effets peuvent être inclus, de manière plus ou moins consciente, mais on ne peut pas s'attendre à une solution générale des problèmes par ce biais.

Dans le cas du système de Kohn-Sham sans interaction, le principe de Pauli qui interdit à deux électrons de se trouver dans le même état quantique est pris en compte dans l'énergie cinétique. Lorsqu'on ajoute l'interaction entre les électrons, ce même principe a également un effet crucial qui est décrit dans la partie dite « d'échange » de la fonctionnelle. En effet, il impose des propriétés de symétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de deux électrons. On a vu précédemment à quel point il était difficile de satisfaire le principe de Pauli pour le terme d'énergie cinétique. Pour prendre correctement en compte ce principe, il faudrait sortir du cadre des approximations locales et semi-locales. Cependant, malgré leur simplicité, ces dernières donnent généralement de bons résultats, bien qu'elles ne suffisent plus dans certains cas. La partie d'échange doit également compenser l'interaction d'un électron avec lui-même qui apparaît à cause du traitement particulier de la composante électrostatique. Ce phénomène est appelé « self-interaction ».

Pour illustrer ce problème, prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène. Comme un seul électron est présent dans ce système, l'interaction entre électrons doit être nulle. Or, l'énergie a été séparée artificiellement en un terme qui décrit la répulsion électrostatique entre électrons, et en une partie approchée pour le reste des contributions. Dans le cas de l'hydrogène, ces deux parties doivent donc se compenser exactement, sans quoi on introduit une erreur correspondant à un terme d'interaction de l'électron avec lui-même. Avec les fonctionnelles locales et semi-locales, cette compensation n'est pas exacte et des erreurs importantes sont observées pour ce type de systèmes.

Un autre effet délicat à décrire est lié au phénomène d'intrication quantique. Ce phénomène, qui a été prédit

théoriquement dans les années 1930, intervient lorsque deux particules, même très éloignées spatialement, ne peuvent être décrites indépendamment l'une de l'autre : elles forment alors un seul système quantique et sont dites « intriquées », c'est-à-dire emmêlées. Depuis, plusieurs expériences ont permis d'observer ce phénomène en laboratoire, et le domaine de l'information quantique s'y intéresse particulièrement. L'intrication quantique est connue aujourd'hui à travers des expériences spectaculaires comme l'expérience d'Aspect ou la téléportation quantique. Cependant, elle intervient également dans des phénomènes chimiques plus « ordinaires ».

Considérons l'exemple de la molécule de dihydrogène H_2 dans son état fondamental. Lorsque les deux noyaux sont à leur distance d'équilibre, il est clair qu'ils forment un seul système quantique. En revanche, il est moins évident conceptuellement que lorsqu'on étire infiniment cette liaison, ce soit toujours le cas. En pratique, on obtient bien deux atomes d'hydrogène intriqués lors de la dissociation. Cette situation constitue un problème intrinsèquement non local puisque les particules concernées sont très éloignées les unes des autres. Il paraît donc compliqué de le décrire avec des approximations locales ou semi-locales.

Sans une description correcte de la dissociation des molécules, on risque d'affecter les surfaces de potentiel, et donc la description des réactions chimiques. Malheureusement, l'intrication quantique n'est pas correctement décrite dans le modèle trop simple de Kohn et Sham avec des fonctionnelles locales et semi-locales.

Un dernier exemple qui présente les problèmes liés à la self-interaction est illustré par le profil d'énergie de la molécule H_2^+ dans la figure 4. Lorsque les noyaux sont infiniment loin l'un de l'autre, l'énergie électronique de l'état fondamental devrait être égale à la somme de l'énergie d'un atome d'hydrogène isolé et de celle d'un proton (nulle). Dans la figure 4, on peut voir que l'énergie calculée dans l'approximation locale (en rouge) est bien en dessous de la valeur théorique calculée avec le même niveau d'approximation (pointillés rouges) lorsque la distance entre les noyaux R augmente. Dans le cas de ce système qui ne possède qu'un seul électron, il est possible de calculer la solution exacte représentée en noir et qui ne présente évidemment pas cette pathologie.

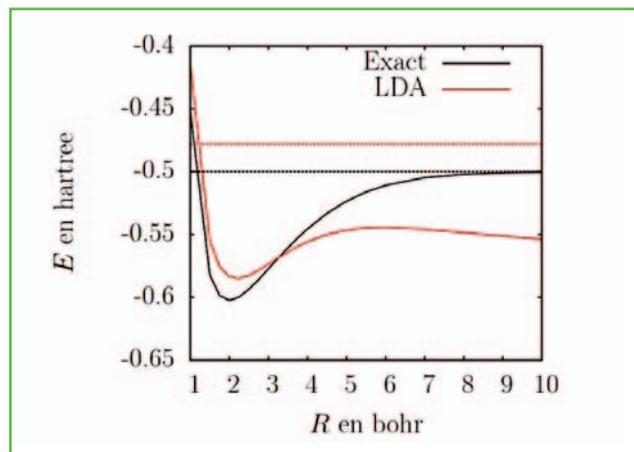


Figure 4 - Profil d'énergie de la molécule H_2^+ en fonction de la distance entre noyaux, exact (en noir) et dans l'approximation locale (en rouge).

L'énergie théorique à la dissociation est représentée en pointillés ; elle est calculée en considérant les systèmes H et H^+ séparément.

Au-delà des approximations courantes

Les approximations LDA et GGA ont essentiellement été développées dans les années 1960-1980. Depuis, de nouvelles pistes ont été explorées afin de proposer des fonctionnelles approchées qui permettent de dépasser certaines des limites énoncées ci-dessus. Comme mentionné plus haut, le problème qui apparaît le plus souvent est dû à la self-interaction. Or, nous avons vu que la méthode de Kohn-Sham fournit des orbitales utilisées pour calculer l'énergie cinétique. Les méthodes hybrides ont décidé de tirer parti de ces orbitales pour corriger des défauts des approximations LDA et GGA. En effet, ces orbitales permettent de décrire le phénomène d'échange de façon beaucoup plus aisée et par conséquent, de réduire les erreurs de self-interaction. De nos jours, ce sont ces fonctionnelles qui ont le plus de succès auprès des utilisateurs, les plus connues étant les fonctionnelles B3LYP et PBE0.

On peut pousser l'analyse plus loin et remarquer que le problème de compensation entre le terme exact électrostatique et les autres termes d'interaction électroniques ne se pose pas lorsque les électrons sont proches les uns des autres, c'est-à-dire lorsque l'interaction est de courte portée⁽²⁾. Fortes de cette observation, les méthodes dites à séparation de portée proposent d'utiliser les approximations locales ou semi-locales pour la partie de courte portée de l'interaction et d'utiliser d'autres méthodes basées sur les orbitales lorsque les électrons sont plus éloignés.

En fonction des phénomènes que l'on veut prendre en compte, de la taille du système et de la puissance de calcul disponible, on peut choisir des méthodes plus ou moins complexes pour la partie de longue portée de l'interaction. Le développement de fonctionnelles et de méthodes de plus en plus précises fait toujours l'objet d'une recherche active.

Juger la précision des approximations DFT

De façon générale, les méthodes de chimie quantique ne sont pas capables d'estimer les erreurs introduites par les différentes approximations utilisées, et donc de donner des barres d'erreur sur les résultats obtenus. De par la procédure de minimisation utilisée dans la méthode de Kohn-Sham, on sait que l'énergie obtenue est nécessairement supérieure à la vraie énergie du système. On a donc une borne supérieure pour l'énergie. Cependant, on ne possède pas de borne inférieure.

Afin de juger la qualité des approximations proposées, il faut donc déterminer des données de référence auxquelles on pourra comparer les résultats obtenus par les méthodes approchées. Deux types de référence peuvent être utilisés :

- des données théoriques calculées sur des petits systèmes par d'autres méthodes de chimie quantique considérées comme très précises ;
- des données expérimentales, bien que les mesures puissent être affectées par des perturbations extérieures qui ne sont pas prises en compte dans les calculs et risquent de fausser l'analyse.

Lorsqu'une nouvelle fonctionnelle est développée, elle doit passer une étape de validation. Cette évaluation peut être laissée à l'utilisateur qui se réfère à son « intuition chimique » pour juger de la qualité des résultats, mais depuis plusieurs années, l'analyse statistique des erreurs sur des bancs d'essai standard s'est imposée afin de faciliter la comparaison de plusieurs approximations. Ces bancs d'essai, ou

« benchmark set » en anglais, définissent un ensemble de molécules ou de systèmes ainsi que les données de référence correspondantes. Il en existe plusieurs en fonction des types de problèmes étudiés. Ce travail d'analyse statistique des méthodes peut paraître fastidieux, mais il constitue un fondement fiable, bien qu'empirique, pour la prédiction.

En effet, les fonctionnelles les plus performantes arrivent à présent à des niveaux de précision suffisamment élevés (de l'ordre de la kcal/mol en thermochimie) pour permettre une analyse non plus qualitative mais quantitative des phénomènes observés, et également la prédiction de nouveaux. Ceci est remarquable, si on tient compte de la simplicité de l'approximation par rapport à la complexité du problème physique qui reste un problème à N corps.

Grâce à ces atouts, une collaboration étroite des théoriciens et des expérimentateurs s'est développée afin d'expliquer les observations réalisées et de proposer de nouvelles expériences.

Conclusion : le futur de la DFT

Grâce au développement de fonctionnelles précises, la DFT connaît un succès considérable depuis une vingtaine d'années. La combinaison de sa facilité d'utilisation (elle ne nécessite que la géométrie de la molécule et le choix de la fonctionnelle), de la rapidité des calculs et de la fiabilité des résultats en a fait la méthode la plus utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces calculs attire à présent l'attention d'expérimentateurs, qui interagissent de plus en plus avec les théoriciens : une nette augmentation des travaux collaboratifs a été observée dans la littérature ces dernières années. Il faut cependant être vigilant pour que cet engouement pour la DFT n'occulte pas les petits « manques » théoriques des approximations et le caractère semi-empirique de certains modèles.

L'heure du bilan est arrivée et il convient de se poser quelques questions sur l'avenir de la DFT. L'explosion de la puissance de calcul va-t-elle la faire tomber dans l'oubli dans une dizaine d'années au profit de méthodes plus coûteuses mais plus précises ? Il y a plusieurs raisons pour que cela ne soit pas le cas. Tout d'abord, à puissance de calcul égale, la DFT sera toujours capable de traiter des systèmes plus gros se rapprochant des systèmes réels étudiés par les expérimentateurs, ce qui est un atout non négligeable. De plus, un autre argument en faveur de la DFT est sa simplicité qui permet d'imaginer plus aisément de nouvelles variantes qui puissent gagner, soit en simplicité, soit en complexité. Finalement, la qualité exceptionnelle des résultats obtenus avec les approximations rudimentaires faites en DFT sous-tend l'existence d'une vision plus simple de ce problème compliqué à N particules et ce point seul mérite que l'on continue l'étude de la DFT.

Notes et références

- (1) Une extension rigoureuse de la théorie à ces classes de propriétés est possible, mais elle demande l'introduction de nouvelles fonctionnelles qui ne dépendent pas uniquement de la densité, mais aussi des propriétés.
- (2) Pour une interaction de courte portée, on peut utiliser un développement en série.
- [1] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, p. B864.
- [2] Kohn W., Sham L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, p. A1133.
- [3] Morokuma K., Musaev D.G., *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis: A Knowledge-Base for Designing Efficient Catalysis*, Wiley **2008**.

Bibliographie

- Koch W., Holthausen M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, **2001** : une bonne introduction pour qui veut utiliser la DFT sans trop rentrer dans les équations.
- Parr R.G., Yang W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989** : un ouvrage très complet détaillant la théorie.
- Perdew J.P., Ruzsinszky A., Constantin L.A., Sun J., Csonka G.I., Some fundamental issues in ground-state density functional theory: A guide for the perplexed, *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, 5, p. 902 : un article intéressant recensant les questions et les problèmes encore soulevés par la DFT.
- Chermette H., La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination, *L'Act. Chim.*, déc. **1996**, p. 10 : une revue en français exposant les principes de la DFT et quelques applications.



C. Adamo



E. Rebolini



A. Savin

Carlo Adamo est professeur et directeur du groupe de Modélisation des Systèmes Complexes (MSC) à l'ENSCP*.

Elisa Rebolini est doctorante et **Andreas Savin**, directeur de recherche CNRS, au Laboratoire de Chimie Théorique de l'UPMC**.

* Laboratoire d'électrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie, ENSCP, ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.

Courriel : carlo-adamo@chimie-paristech.fr

** Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC, Sorbonne Universités, 4 place Jussieu, Case courrier 137, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriels : rebolini@ct.jussieu.fr ; savin@ct.jussieu.fr

La Fondation de la Maison de la Chimie fête son 80^e anniversaire

La Maison de la Chimie se veut, depuis sa création en 1934, la maison de tous ceux qui partagent sa mobilisation pour que la science et l'industrie chimique apportent durablement à nos concitoyens les bienfaits qu'ils peuvent en attendre.

Créée en 1927, la Fondation internationale qui la gère doit beaucoup à Marcelin Berthelot (1827-1907), puisque son existence est directement associée aux initiatives prises par les plus hautes personnalités politiques et scientifiques de l'époque pour honorer sa mémoire et prolonger ainsi son action.

La Fondation de la Maison de la Chimie se veut fidèle à cet héritage de valeurs dont Berthelot était le porteur : la recherche systématique de la créativité et de l'excellence scientifique, le soutien à l'audace intellectuelle, le désintéressement au service de la science en général, et de la chimie et de ses applications en particulier, une participation active à la vie de la cité, un profond respect de l'opinion des autres, une constance dans l'effort de la diffusion de la culture scientifique. Ce sont ces valeurs qui ont animé la vie et l'action de Marcelin Berthelot, et d'une certaine manière de deux de ses contemporains, Claude Bernard (1813-1878) et Louis Pasteur (1822-1895), tous trois figures emblématiques de la science française.

Aujourd'hui, la Maison de la Chimie, fidèle à sa mission initiale de « développer les relations entre savants, techniciens et industriels, et de contribuer à l'avancement de la science chimique dans toute l'étendue de son domaine et aux développements de ses applications », et ainsi « d'œuvrer en faveur des relations vraies et confiantes entre la chimie et la société », est toujours le lieu de rencontre de l'ensemble des chimistes français et étrangers. Elle héberge l'ensemble des sociétés savantes françaises qui œuvrent avec elle à la promotion de la chimie. Elle a pour partenaire la Chemical Heritage Foundation américaine localisée à Philadelphie.

Pour financer ses nombreuses activités statutaires*, tirant parti du patrimoine immobilier qu'elle a reçu en dotation, elle a su créer, au cœur de Paris, un centre de congrès, ouvert à tous, dans un cadre prestigieux, de grande qualité. Il accueille chaque année plusieurs centaines de manifestations scientifiques, techniques, professionnelles, culturelles, politiques ou d'entreprise, au-delà des colloques ou réunions qu'elle organise elle-même.

Nous remercions tous nos partenaires pour leur fidélité. Nous remercions aussi les membres de nos Conseils d'administration et scientifique qui nous ont apporté bénévolement leur précieux concours depuis 80 ans. Nous remercions enfin tous les bénévoles qui sont les porteurs de nos actions et sans qui rien ne pourrait être réalisé. Sans leur exceptionnel dévouement et leur générosité que je salue, la Maison de la Chimie n'aurait su fêter ses 80 ans, et plus encore, être promise à un bel avenir au service de la société toute entière.

Bernard Bigot

Président de la Fondation de la Maison de la Chimie

* voir www.maisondelachimie.com

Approches pour le traitement des solides et des surfaces

Alexis Markovits et Marie-Bernadette Lepetit

Résumé

Le solide peut être représenté de différentes façons selon les propriétés que l'on souhaite étudier ou les caractéristiques du système. Il est ainsi possible de le représenter soit dans sa globalité, soit de manière locale. La première méthode permet d'avoir des informations globales (structure, énergie de différentes phases, phonons, etc.), mais est limitée à des représentations de type « champ moyen ». La seconde permet d'obtenir des informations plus précises (possibilité de prise en compte explicite de la corrélation électronique), mais est réduite à ne considérer qu'une succession de petites parties du système. Par exemple, la surface d'un solide sur laquelle des molécules sont adsorbées peut être modélisée comme une très grande molécule autour du site de liaison adsorbat/substrat ; de même, les interactions magnétiques peuvent être déterminées sur un fragment centré autour des quelques atomes lourds impliqués. Cet article présente ces méthodes et les stratégies de modélisation associées, et décrit les avantages et les inconvénients. L'utilisation de chacune de ces descriptions est explicitée autour d'un exemple.

Mots-clés

Solide, surface, chimie quantique, méthodologie.

Abstract

Treatment of solids and surfaces

Solids can be described using different methods according to the studied properties or to the system characteristics. Indeed, one can either describe it as a whole, or using local approaches. The first method provides global information on the system (structure, energy of different phases, phonons, etc.) but is limited to mean field type of descriptions. The second one can provide more accurate pieces of information (possible explicit treatment of the electronic correlation) but is limited to the study of a set of small system fragments. For instance, a crystal surface on which molecules are adsorbed can be modelled as a large molecule centered around the absorption site. Similarly magnetic interactions can be determined on a crystal fragment surrounding the few metal atoms involved in the magnetic coupling. These methods are presented in this article, and their advantages and drawbacks described. Both are further described around a specific example.

Keywords

Solids, surfaces, quantum chemistry, methods.

La chimie du solide est une discipline dans laquelle le chimiste peut se sentir de prime abord mal à l'aise. Il y existe en effet un tiraillement incessant entre la vision locale, dans l'espace réel, classique pour le chimiste, et la vision dans l'espace réciproque idéalement infini, classique pour le physicien du solide. C'est un domaine où beaucoup de physiciens sont présents, et pourtant le raisonnement du chimiste peut pleinement s'appliquer, comme l'affirme le titre du remarquable livre de Roald Hoffmann : *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* [1]. Nous verrons plus loin qu'il est possible de passer élégamment des structures finies (molécule, complexe organométallique : dimension zéro) aux structures infinies (nanotube ou polymère avec une seule dimension infinie, surface ou film mince en deux dimensions, solide en trois dimensions...).

L'approche la plus classique de traitement d'un système cristallin est globale et prend en compte la symétrie de translation. Ainsi, le caractère infini dans une, deux ou trois dimensions peut être explicitement traité. Dans ce cas cependant, seules des représentations de type champ moyen auto-cohérent – Hartree-Fock (HF), fonctionnelle de la densité (DFT) – et plus récemment leurs corrections perturbatives, peuvent être utilisées. Cette approche permet d'accéder à

des propriétés globales du système comme la structure, l'énergie, le spectre de phonons, la polarisation ou la constante diélectrique, les constantes élastiques, etc. Les codes actuels sont très efficaces et permettent de traiter de très gros systèmes (~ 10 000 atomes par maille élémentaire) ; c'est pourquoi ils sont de plus en plus utilisés comme outils d'expériences numériques permettant de prédire l'existence et la stabilité de phases ou de composés avant toute tentative de synthèse.

Une autre approche, locale, est cependant possible. Par exemple en chimie des surfaces, on peut considérer les interactions entre une molécule et une surface comme locales, et ainsi modéliser la surface par un agrégat, fragment de la surface centré sur le site d'interaction (voir plus loin). Cette approche n'est cependant justifiée que lorsque les liaisons chimiques dans le substrat peuvent être considérées comme essentiellement locales, ce qui exclut les métaux classiques pour lesquels les liaisons métalliques sont fortement délocalisées. C'est par contre l'approche de prédilection lorsque la corrélation électronique est forte, c'est-à-dire dans les cas où les électrons proches du niveau de Fermi sont sensibles à la position particulière des électrons qui les entourent et non simplement au champ moyen créé par ceux-ci. En effet, dans ces systèmes, les interactions dominantes sont locales

(répulsion électron-électron), et donc transférables entre un fragment correctement environné (une loupe locale) et le système infini. Correctement environné signifie qu'il est crucial de prendre en compte des particularités infinies du système et leur effet sur le fragment étudié (liaisons pendantes aux bords du fragment, potentiel électrostatique dans les solides ioniques, etc.). C'est par exemple le cas des systèmes présentant des ordres magnétiques ou orbitaux, de la supraconductivité, des isolants dits de Mott, ou des métaux non liquides de Fermi.

Les solides faiblement corrélés : une approche globale

De la molécule vers le solide, des niveaux énergétiques discrets aux bandes

La molécule d'hydrogène permet d'obtenir le diagramme d'orbitales moléculaires le plus simple qui soit. Chaque atome d'hydrogène met en jeu un électron représenté par une orbitale atomique (OA) 1s. Les deux orbitales moléculaires (OM) obtenues permettant de décrire la molécule se situent pour l'une à un niveau d'énergie inférieur (OA liante) et l'autre à un niveau supérieur (OA antiliante). Considérons de façon artificielle une chaîne infinie d'atomes d'hydrogène avec une distance interatomique constante. La particularité pour un solide est que le nombre de centres atomiques est infini et que, par conséquent, le nombre de combinaisons possibles de ces fonctions pour former des orbitales cristallines l'est aussi. Les fonctions de Bloch, orbitales de symétrie pour les symétries de translation, permettent de rendre compte avec simplicité de toutes les combinaisons possibles :

$$\Psi_k = \sum_n e^{ikna} 1s_n$$

où $1s_n$ est l'orbitale 1s de l'hydrogène n , a est la distance entre deux atomes d'hydrogène, et $k = \Theta/a$, où Θ est un angle entre $-\pi$ et π . Chaque valeur de k correspond en fait à une représentation irréductible (symétrie) du groupe des symétries de translation du système. La valeur $k = 0$ donne par exemple la combinaison de l'orbitale cristalline avec toutes les OA en phase, c'est-à-dire l'orbitale de plus basse énergie, totalement liante ; la valeur $k = \pi/a$ donne la combinaison où toutes les OA sont en opposition de phase, soit l'orbitale totalement antiliante et la plus haute en énergie. Les autres valeurs de k correspondent à des orbitales cristallines dont les énergies sont intermédiaires. Le point essentiel est que ces niveaux intermédiaires sont si nombreux et si proches en énergie que l'on obtient une suite continue de niveaux, par opposition aux niveaux discrets des OM. On parle alors d'une structure de bande (figure 1).

Le raisonnement précédent peut sans difficulté être transposé à un système périodique en deux (surface) ou trois (cristal) dimensions. Dans ces cas-là, il y a des valeurs de \vec{k} dans chaque direction de l'espace : k_x , k_y et éventuellement k_z ; \vec{k} est un vecteur avec trois coordonnées qui varient dans ce qui est appelé la zone de Brillouin. Une partie de cette zone, la première zone de Brillouin, suffit à obtenir toutes les orbitales cristallines, c'est-à-dire toutes les fonctions d'onde. Le chimiste voulant s'affranchir de ce vecteur \vec{k} peut définir des densités d'états (figure 1, droite), c'est-à-dire pour une énergie donnée, le nombre d'orbitales dans une petite tranche

d'énergie dE . Cette notion, qui n'existe pas dans les systèmes finis puisque l'on peut dénombrer les orbitales, est très utilisée dans les systèmes périodiques et de nombreuses propriétés en dépendent directement. Par exemple, une densité d'état nulle autour du niveau de Fermi signifie que le système est isolant, alors qu'une grande densité d'état au niveau de Fermi témoigne d'un bon métal (figure 1).

Modèles moléculaires et périodiques en chimie des surfaces

La surface d'un solide constitue une sorte de milieu transitoire où les interactions, les structures électroniques et la réactivité sont toute particulières. Lorsque l'interaction entre l'adsorbat et la surface est aussi forte que celle au sein même de la surface, c'est-à-dire lorsque l'interaction adsorbat/surface relève de liaisons covalentes, il est alors question de chimisorption. Dans le cas où l'interaction entre l'adsorbat et la surface est relativement faible, essentiellement due aux forces de dispersion ou à des liaisons hydrogène, il s'agit de physisorption et exige des méthodes de calcul poussées prenant correctement en compte les effets de corrélation électronique.

La modélisation a longtemps été, et est souvent encore faite en découpant le substrat autour du site d'adsorption. Seuls les atomes directement impliqués dans l'interaction adsorbat/substrat et leurs proches voisins sont représentés ; ceux trop loin du site intéressant ne sont absolument pas pris en compte (figure 2). L'efficacité d'une telle représentation par un agrégat, appelée *cluster* en anglais, fut largement prouvée par comparaison à des résultats expérimentaux [2]. Ce modèle permet d'utiliser tous les programmes de calcul standard et des méthodes de traitement développées pour les molécules. Il est particulièrement adapté pour les systèmes physisorbés puisqu'il permet le traitement explicite des forces de dispersion. Dans l'exemple de l'adsorption de CO sur des surfaces de métaux et d'oxydes, le modèle simple de Dewar-Chatt [3-4] est ainsi utilisé avec succès pour comprendre les modes d'adsorption [1] ; il explique l'orientation du CO (C vers la surface).

La modélisation des surfaces par des fragments soulève cependant plusieurs problèmes. Tout d'abord celui de la

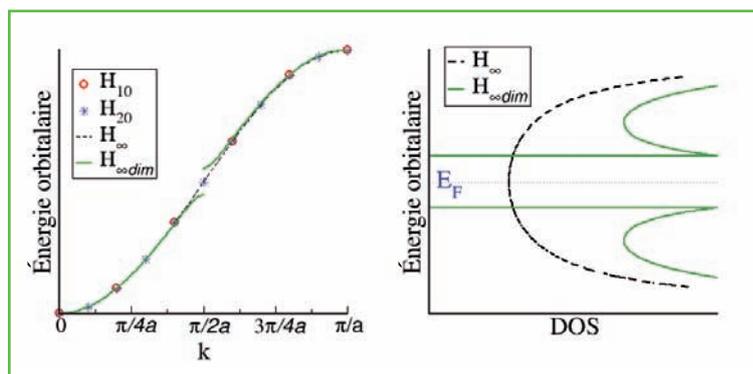


Figure 1 - À gauche : structure de bande (diagramme d'énergie orbitaire) pour une chaîne cyclique H_{10} (ronds rouges), H_{20} (étoiles bleues), une chaîne infinie (ligne de tirets noirs) et une chaîne infinie dimérisée (ligne verte continue). À droite : densité d'états de la chaîne infinie d'atomes d'hydrogène (ligne de tirets noirs), et de la chaîne infinie dimérisée d'atomes d'hydrogène (ligne verte continue). La ligne bleue pointillée représente le niveau de Fermi. Nous voyons que la chaîne homogène d'atomes d'hydrogène a une densité d'état non nulle au niveau de Fermi, elle est donc métallique, alors que la chaîne dimérisée a une densité d'état nulle au niveau de Fermi, elle est donc isolante.

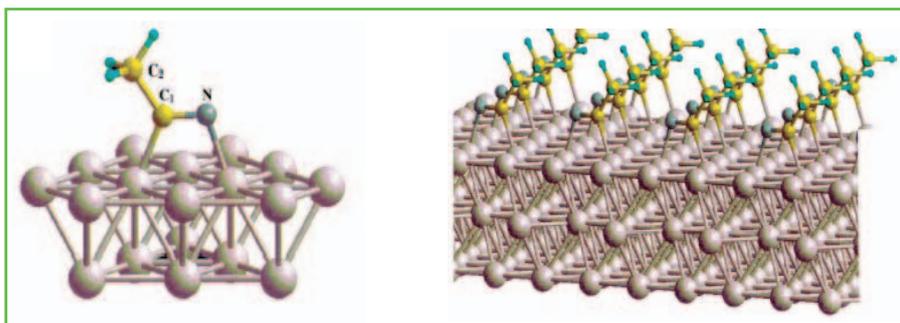


Figure 2 - Adsorption de l'acétonitrile sur une surface Pd(111) représentée par un modèle d'agrégat à gauche (*cluster*) et modèle périodique (*slab*) à droite.

coupure des liaisons autour des atomes qui sont au bord du fragment ; ces orbitales qui ne se mélangent pas sont appelées liaisons pendantes. La procédure de calcul devient alors pénible et des artéfacts apparaissent assez facilement. D'autres limites du modèle de fragment sont l'exagération de la multiplicité de spin à cause de la dégénérescence excessive des orbitales moléculaires. Une prise en compte des effets du reste du cristal sur le fragment permet de corriger certains de ces problèmes. Il faut pour cela entourer le fragment, par exemple par la saturation des liaisons pendantes par des atomes supplémentaires, l'immersion de l'agrégat dans un système périodique ou dans un environnement de charges ponctuelles. Il est aussi nécessaire d'utiliser des fragments différents selon la symétrie du mode d'adsorption. Différents fragments décrivent alors différents modes d'adsorption pour un même système et la comparaison est difficile car il est possible que certains soient mieux adaptés à leur mode d'adsorption.

Pour toutes ces raisons, lorsque les effets de corrélation de position entre électrons restent faibles, il est préférable d'utiliser des méthodes globales et de traiter la périodicité de la surface (*figure 2*, droite). La direction perpendiculaire à la surface est représentée par quelques couches d'atomes qui définissent l'épaisseur de ce modèle bidimensionnel, appelé *slab* en anglais. Les deux avantages immédiats de cette représentation sont considérables. Le premier est l'augmentation de la coordination des atomes ; les effets de bord sont très atténués, les métaux mieux représentés, etc. Le second est de pouvoir tenir compte des interactions entre adsorbats (permis par périodicité) et de modéliser ainsi les systèmes en fonction du paramètre plus réaliste qu'est la densité de molécules adsorbées. Les *slabs* ont néanmoins leurs points faibles. La symétrie de translation réduit parfois la lisibilité des interactions locales. Les systèmes périodiques sont idéaux ; les surfaces réelles sont par exemple ondulées et irrégulières, il y a des marches avec des bords. Ceci donne des atomes à la réactivité toute particulière, c'est-à-dire des atomes peu coordonnés, qui peuvent être difficilement représentés par un *slab* sans augmenter de manière considérable la taille de la maille élémentaire et donc du calcul. Les calculs périodiques sont possibles grâce à des logiciels de plus en plus nombreux et performants, comme CRYSTAL (bases d'orbitales localisées pouvant aller jusqu'à 10 000 atomes dans la maille élémentaire [5]) ou VASP (bases d'ondes planes délocalisées). Malgré leurs quelques inconvénients, les calculs périodiques sont aujourd'hui largement utilisés, cela d'autant plus qu'il est possible de prendre en compte les effets entropiques, ou les paramètres environnementaux comme la pression et la température ou la présence d'un gaz dans l'environnement au-dessus de la surface.

Pour cela, on établit un lien entre calculs de chimie quantique du solide et thermodynamique classique [6]. L'énergie obtenue par les calculs quantiques correspond en effet à l'énergie libre de Helmholtz, pour une température et une énergie de vibration du point zéro nulles. À partir de là, le point clé est la relation $G = F + pV$ qui permet d'accéder à l'enthalpie libre du solide. En ce qui concerne le potentiel chimique des espèces en interaction avec le solide, il dépend, selon les relations de la thermodynamique classique d'un potentiel de référence, de la température T et de la pression P . Ce potentiel de réfé-

rence est obtenu grâce à des enthalpies et des entropies mesurées expérimentalement et à la relation $G = H - TS$. Finalement, on peut alors calculer l'enthalpie libre de surface dont la valeur minimale correspond au système le plus stable à T et P données.

Au-delà des calculs les plus précis que l'on puisse faire, la tâche la plus ardue du théoricien est certainement d'en extraire un modèle ou plus familièrement « la substantifique moelle ». Il pourrait sembler étrange d'affirmer que le modèle le plus complet est rarement le meilleur dans la mesure où le rôle du théoricien est essentiellement d'apporter une analyse qui, par nature, relève d'une simplification. Un modèle n'a pas toujours à être complexe et complet (peut-il l'être dans des domaines d'application de la chimie des surfaces comme la catalyse hétérogène ou bien la photocatalyse ?), mais devrait plutôt jeter la lumière sur les causes les plus importantes du phénomène étudié. Le calcul *ab initio* devient alors une expérience virtuelle, permettant certes la production de chiffres de plus en plus précis grâce à des limites de calcul qui ne cessent d'être repoussées, mais surtout d'élaborer une grille de lecture, une compréhension des phénomènes étudiés.

Un exemple de l'approche globale : utilisation de la densité d'état

Prenons le cas d'un matériau très utilisé en catalyse hétérogène et en photocatalyse, le dioxyde de titane, et utilisons la densité d'état (DOS en anglais pour « density of states ») pour comprendre la réactivité.

Considérons une surface très étudiée, $\text{TiO}_2(110)$ dans sa structure rutile (*figure 3*). Les atomes de surface sont sous-coordonnés par rapport à ceux du cristal. Au sens de Lewis, elle comporte des sites acides (Ti^{+IV} pentacoordonnés) et basiques (O^{II} bicoordonnés) sur lesquels s'adsorbent des bases et des acides. Les adsorptions sur des surfaces d'oxyde peuvent être réparties en deux grandes familles : acido-basiques et redox.

Un exemple simple du mécanisme acido-basique est l'adsorption d'eau. H_2O se dissocie de façon hétérolytique en deux parties : H^+ et OH^- . Le formidable acide qu'est H^+ attaque le site basique des ions pontant O^{II} de surface et la base OH^- interagit avec le site acide de surface Ti^{+IV} . Prenons comme illustration de l'utilisation de la densité d'état le cas de l'adsorption redox, celui d'un atome d'or, en l'absence d'eau dans un souci de simplification. L'atome d'or Au possède un électron célibataire décrit par une orbitale atomique 6s, alors que la surface $\text{TiO}_2(110)$ n'en a aucun. D'un point de vue thermodynamique, le système le plus stable est celui où Au s'adsorbe en pont entre deux O^{II}

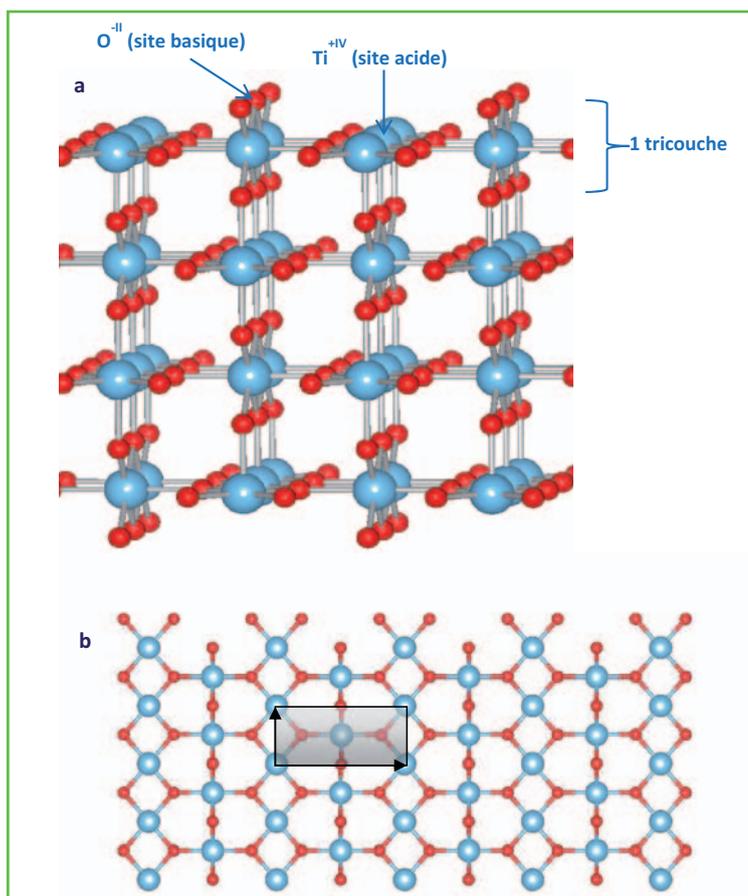


Figure 3 - Modèle en deux dimensions de la surface rutile-TiO₂(110). Vue en perspective (a) et du dessus (b) avec seulement les deux premières couches atomiques représentées. Sur la partie b, une cellule unitaire est représentée à l'aide d'un cadre grisé et les vecteurs périodiques sont indiqués à l'aide de flèches.

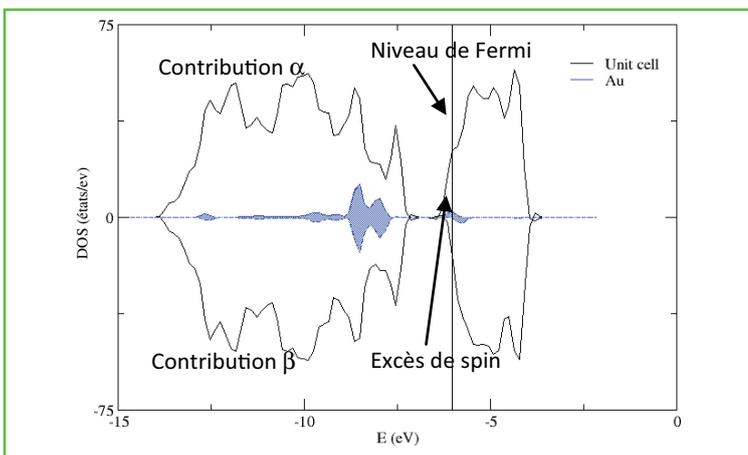


Figure 4 - L'atome d'or Au en interaction avec les sites basiques de la surface TiO₂(110)-rutile. Densité de spin totale (lignes noires) et contribution de Au (en bleu).

de surface, c'est-à-dire les sites basiques de la surface. La figure 4 montre la DOS de ce système, ou plus exactement la densité de spin car le système est à couche ouverte, il y a une contribution de spin α (ordonnée positive) et β (ordonnée négative). L'excès de spin, c'est-à-dire la partie α qui n'est pas compensée par une contribution β , se trouve ici juste en dessous du niveau de Fermi (ligne noire verticale). On peut voir que la contribution de Au à cet excès de spin, indiquée en bleu, est très faible. L'intégration des DOS sur tous les

niveaux occupés montre que Au a perdu son électron de valence.

Ceci indique que l'électron célibataire de Au est passé à la surface lors de l'adsorption. La projection de la DOS sur les Ti montrerait qu'un Ti est alors réduit. Le processus est globalement : $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+1} + e^-$ et $\text{Ti}^{+4} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{+3}$. C'est donc Au⁺¹ qui interagit avec O^{-II} [7]. Le potassium est un promoteur, c'est-à-dire qu'il optimise considérablement l'activité du catalyseur pour le catalyseur Au/TiO₂. Lorsqu'un atome de potassium est ajouté au système, Au interagit plutôt avec Ti^{+IV}, le site acide de surface, et il n'y plus d'électron célibataire sur K. La structure électronique est radicalement différente. La partie α compense la partie β : le système est à couches fermées. L'intégration des DOS projetées sur Au et K montre que Au possède deux électrons alors que K n'en a plus. L'explication est la suivante : K réduit la surface et s'adsorbe sous la forme du cation K⁺¹ sur O^{-II} de surface. Lorsque Au est présent, $\text{K} + \text{Au} \rightarrow \text{K}^{+1} + \text{Au}^{-1}$ et Au⁻¹ interagit cette fois de préférence avec le titane de surface. Il y a donc deux interactions acido-basiques : Au⁻¹ avec Ti^{+IV} et K⁺¹ avec O^{-II}. Un tel raisonnement permet d'expliquer le déplacement de grain d'or à la surface du dioxyde de titane lorsque du potassium est introduit.

Les solides fortement corrélés : une approche locale en deux étapes

La corrélation électronique, propriété liée au fait que les électrons sont sensibles à la position particulière des électrons qui les entourent et non simplement au champ moyen créé par ceux-ci, est un phénomène perturbatif dans la grande majorité des composés. En effet, la délocalisation des électrons, parce qu'elle abaisse l'énergie cinétique, domine presque toujours la structure électronique des composés. Dans certains matériaux cependant, les mécanismes de délocalisation sont sous-dominants pour les électrons proches du niveau de Fermi. Il apparaît alors une grande variété de propriétés fascinantes (supraconductivité à haute température, magnétisme, magnétorésistance colossale, mises en ordre diverses, de charge, de spin etc.) dues à la possibilité pour de nombreux degrés de liberté (charge, spin, orbitaux, etc.) de s'exprimer, qu'ils soient en compétition ou en interaction. Les phénomènes de corrélation forte sont donc responsables de diagrammes de phases très riches et d'états fondamentaux variés pour des systèmes de composition et de structure très proches. C'est dans ces systèmes que se font la plupart des découvertes de nouveaux états de la matière dont la compréhension reste aujourd'hui un domaine ouvert.

Les systèmes pour lesquels la répulsion électron-électron domine l'énergie cinétique sont de deux types :

- Les systèmes où les électrons proches du niveau de Fermi sont localisés sur des orbitales de taille réduite, ayant une hybridation relativement faible avec les orbitales des atomes voisins ; c'est par exemple le cas des électrons 3d, 4f ou 5f qui donnent leurs propriétés aux oxydes de métaux de transition (magnétisme, supraconductivité à haute température, etc.) ou aux composés dits « fermions lourds » (supraconductivité non conventionnelle dans les composés à base d'uranium ou de cérium, points critiques quantiques, etc.).
- Les systèmes tels que les matériaux moléculaires – comme par exemple les sels de Bechgaard, complexes à

transfert de charge, supraconducteurs à basse température, formés d'ions moléculaires tels que le $(\text{TTF})_2(\text{TCNQ})$ (TTF : tétrathiofulvalène ; TCNQ : tétracyanoéthylène) – pour lesquels, s'il existe une forte délocalisation régionale (interne aux molécules), les distances entre les électrons célibataires sont suffisamment grandes (intermoléculaires) pour que la délocalisation de ces derniers soit plus faible que les effets de répulsion électronique.

La structure électronique de tels systèmes a la particularité de ne pas posséder de description même qualitative de type mono-déterminante, le modèle en couches ne s'appliquant pas aux électrons proches du niveau de Fermi (figure 5). Leur état fondamental est en effet formé – même dans une description d'ordre zéro – par l'interaction d'un nombre infini de déterminants (à nombre infini de couches ouvertes) avec des poids similaires (résonance de multiples configurations). Il en résulte que les méthodes *ab initio* permettant de traiter l'ensemble du système (DFT, HF, etc.) sont inadaptées dès lors que l'on s'intéresse aux propriétés dominées par les électrons proches du niveau de Fermi (magnétisme, transport, etc.).

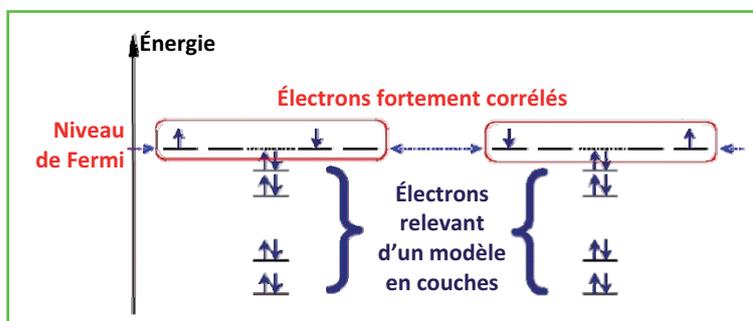


Figure 5 - Représentation schématique de la structure électronique des matériaux fortement corrélés.

Les électrons loin du niveau de Fermi relèvent d'une description en couches classique. Les électrons proches du niveau de Fermi ne peuvent être décrits par un simple remplissage de fonctions d'ondes à un électron (orbitales), et donc par un seul déterminant de Slater ; pour les décrire, même de manière qualitative, il est nécessaire d'utiliser une superposition de configurations, combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

Il est en effet nécessaire de traiter correctement les effets de corrélation électronique entre ces derniers pour espérer des résultats fiables et de qualité comparable avec les données expérimentales. De plus, ce type de propriétés, dites de basse énergie, nécessite non seulement la connaissance de l'état fondamental, mais aussi du spectre des excitations dans une gamme d'énergie comparable à la température ambiante (300 K ~ 25 meV). Enfin, la compréhension des mécanismes microscopiques responsables de ces propriétés, c'est-à-dire la compréhension des liens sous-jacents au fameux triptyque de la chimie du solide « synthèse-structure-propriétés », nécessite de connaître et comprendre l'interaction entre les degrés de liberté pertinents pour les propriétés, la composition chimique et la structure cristallographique.

Une méthode en deux étapes

Traiter les effets de forte corrélation électronique dans les systèmes infinis ne peut donc être fait avec les méthodes standard de la chimie quantique, et une méthode de type changement d'échelle, en deux étapes, doit être utilisée.

La méthode prend avantage du fait que les électrons responsables des propriétés que l'on cherche à expliquer

sont localisés non seulement énergétiquement, mais aussi spatialement (sur un atome, un groupe d'atomes, une molécule...). Ainsi, il est possible d'étudier localement (sur des fragments bien choisis) le spectre des excitations de basse énergie et d'en déduire tant les degrés de liberté pertinents que l'amplitude de leurs interactions [8]. Il s'agit en fait de promener une « loupe » sur le matériau et de construire, à partir de multiples images locales, un hamiltonien effectif permettant de décrire les propriétés de basse énergie du composé dans son intégralité. Cet hamiltonien modèle ne décrit explicitement que les électrons fortement corrélés (peu nombreux par maille élémentaire) en intégrant implicitement tous les effets de plus haute énergie (électrons des atomes ou groupes d'atomes à couches fermées, électrons de cœur, semi-cœur et même de valence, à l'exception des couches ouvertes dans l'état fondamental ou les premières excitations, polarisation et corrélation dynamique, etc.). Une fois le modèle déterminé, il faut alors en étudier les propriétés, toujours sur un système fini mais maintenant de beaucoup plus grande taille, et comprendre ainsi les ordres à grande distance, effets collectifs, propriétés de transport ou magnétisme.

Déterminer les degrés de liberté pertinents et leurs interactions

La première étape consiste donc à déterminer les degrés de liberté pertinents et leurs interactions effectives. Pour cela, il convient de faire une analyse des liaisons et groupes chimiques de manière à bien identifier les briques de base de notre système. Prêtons-nous à ce jeu sur un exemple : le composé « misfit » $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (figure 6), un oxyde de métal de transition. La très grande différence dans l'électronégativité des éléments nous assure que ce composé est essentiellement ionique avec des ions Ca^{2+} , O^{2-} et des cobalts à valence intermédiaire. Dans la mesure où les ions Ca^{2+} , O^{2-} sont à couches fermées et où la couche 3d des cobalts est ouverte, nous sommes assurés que ce sont ces électrons 3d (donc fortement corrélés) qui sont les électrons proches du niveau de Fermi, responsables des propriétés de basse énergie du composé. Les groupes chimiques pertinents sont donc formés par les octaèdres de coordination des cobalts : CoO_6 et les ions Ca^{2+} . Ces octaèdres sont organisés en plans alternés dans

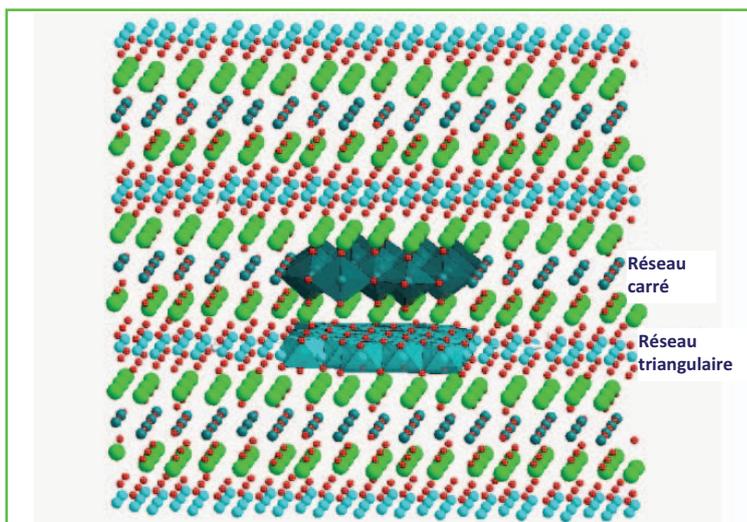


Figure 6 - Structure cristallographique du composé « misfit » $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. En rouge : oxygènes ; en bleu : cobalts ; en vert : calciums.

lesquels ils partagent soit une arête, soit un sommet. Dans le premier cas, ils forment un réseau triangulaire ; dans le second, un réseau carré.

L'analyse cristallographique nous a permis de proposer que les degrés de liberté pertinents sont tout ou partie des électrons 3d des cobalts. Il s'agit maintenant de confirmer et d'affiner cette analyse. Pour cela, il est nécessaire de déterminer lesquelles parmi les orbitales 3d du cobalt sont doublement ou partiellement occupées, lesquelles parmi les orbitales des ligands pontants (dans cet exemple les oxygènes) participent aux interactions entre les électrons non appariés, quel est l'état de spin du cobalt, etc.

Ces informations peuvent être aisément déterminées par des calculs de chimie quantique sur les différents (au sens de la cristallographie) atomes magnétiques, dimères d'atomes magnétiques, voire trimères ou plus. Rappelons que les orbitales de valence, et plus encore les orbitales portant les électrons non appariés, sont fortement affectées par leur environnement : environnement proche *via* les interactions avec les orbitales des atomes de la sphère de coordination, environnement lointain avec la modification des énergies orbitales par le champ de Madelung. Il est donc nécessaire de faire les calculs sur des fragments environnés convenablement choisis. Ces derniers devront donc être constitués de trois couches :

- Une partie « quantique » (qui sera traitée par un calcul quantique incluant la corrélation électronique) ; elle comprendra les groupes chimiques portant les orbitales à couches ouvertes (ici les cobalts), les ligands constituant leur première sphère de coordination (ici les six oxygènes des octaèdres de coordination des atomes de cobalts choisis) et les ligands susceptibles de ponter les interactions entre les fragments magnétiques (ici les oxygènes liant les octaèdres choisis). Dans l'exemple présent, cela donne par exemple un fragment Co_2O_{10} composé de deux octaèdres accolés.

- Une partie « environnement proche » ayant pour but de mettre en place sur la partie quantique :
 - les interactions électrostatiques dues aux ions premiers voisins ;
 - et l'interdiction pour les électrons de la partie quantique de se délocaliser dans les régions occupées par les autres électrons du cristal (effets d'exclusion) ;

Pour cela, les deux premières couches d'atomes plus proches voisins de la partie quantique seront représentées par des potentiels d'ions totaux, potentiels effectifs mimant pour un électron de la partie quantique les deux effets suscités dus à un ion proche.

- Une partie « environnement lointain », où un ensemble de charges ponctuelles reproduit le potentiel de Madelung agissant sur la partie quantique.

Les fragments environnés étant ainsi définis, leur spectroscopie de basse énergie peut être déterminée par des méthodes multiréférences de la chimie quantique : interaction de configurations (IC), « coupled cluster » et même théorie des perturbations. Quelle que soit la méthode choisie, l'important est que soient correctement traités :

- les effets de corrélation dans les orbitales fortement corrélées (3d des cobalts) ;
- les transferts de charge ligand vers métal, car ils participent directement aux interactions magnétiques ;
- les effets de polarisation et corrélation dynamique, qui modifient l'amplitude de chacune des configurations impliquées dans ces deux processus.

Les méthodes les plus employées pour ce type de calculs sont celles utilisant un calcul CASCSF⁽¹⁾ pour définir

les orbitales du fragment, et ensuite un calcul d'interaction de configurations comme CAS + DDCI⁽¹⁾ [9] ou LCAS + S⁽¹⁾ [10], et pour les systèmes à nombreuses couches ouvertes SAS + S⁽¹⁾ [11]. Ce sont des méthodes de diagonalisation dans des espaces de configurations choisis pour prendre en compte les effets définis ci-dessus. Elles permettent de garder des calculs accessibles pour ces problèmes difficiles, tout en conservant une fiabilité et une précision permettant de prévoir les interactions effectives, comme les intégrales d'échanges magnétiques, dans les barres d'erreur des déterminations expérimentales (typiquement diffusion inélastique de neutrons).

Extraire un hamiltonien modèle

Une fois obtenus, par le calcul *ab initio*, le spectre de basse énergie et les états propres associés, des différents fragments de notre composé, il faut passer à la seconde étape et extraire de cette information surabondante les degrés de liberté et interactions d'un modèle effectif simple et pertinent.

La méthode décrite au paragraphe précédent nous assure que tous les degrés de liberté importants pour les états excités de basse énergie sont contenus dans les orbitales actives du CASSCF (pas d'états de Rydberg). En effet, les autres configurations incluses dans le calcul d'interaction de configurations ne sont présentes que pour renormaliser les énergies d'excitations et les coefficients des états propres dans le CAS, même si leur inclusion est cruciale pour obtenir des résultats fiables (les énergies d'excitations peuvent être renormalisées par un facteur cinq). Ainsi, l'hamiltonien modèle pourra être construit sur l'espace CAS, ou éventuellement sur un sous-espace de ce dernier. Pour cela, on imposera à l'hamiltonien modèle de reproduire les résultats obtenus dans le calcul *ab initio*, à savoir le spectre des excitations (E_i) et les projections (Ψ_i) des états propres dans l'espace modèle choisi (CAS ou sous-espace), par exemple en utilisant une méthode de moindres carrés, c'est-à-dire en minimisant $\mathcal{J} = \sum_i |H_{\text{mod}}(\lambda_n)\Psi_i - E_i\Psi_i|^2$ pour obtenir les paramètres λ_n de l'hamiltonien modèle.

Du modèle aux propriétés physiques

Une fois obtenu l'hamiltonien modèle à partir des calculs *ab initio*, il faut en déterminer les propriétés physiques et thermodynamiques. Les propriétés prédites peuvent alors être comparées aux mesures expérimentales, comme la diffraction de neutrons, la photoémission résolue en angles, les mesures de transport, d'aimantation, de pouvoir thermoélectrique, etc. Ce travail est en général l'apanage des physiciens théoriciens, les méthodes utilisées celles de la physique théorique ; citons par exemple la diagonalisation exacte, les méthodes de type champ moyen, comme les bosons esclaves ou le champ moyen dynamique, les méthodes de renormalisation comme la « density matrix renormalisation group theory », etc.

Un exemple type : les cobaltites à couches CoO_2

Quelques mots pour illustrer ce que peuvent apporter les méthodes décrites ci-dessus. Les propriétés magnétiques et de transport de la famille des cobaltites à couches CoO_2 , dont font partie le $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9 = [\text{CoO}_2][\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}$ (figure 6) ou les composés Na_xCoO_2 , sont issues des électrons 3d des atomes de cobalt de la couche CoO_2 ; les couches d'intercalation

(ions Na^+ , couche de type Rock Salt $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$, etc.) n'ayant pour rôle que de doper en électrons les orbitales 3d des cobalts de la couche CoO_2 , de modifier le potentiel ressenti par ces couches et leur géométrie.

Les électrons 3d des couches CoO_2 sont fortement corrélés et les méthodes de type DFT rencontrent de gros problèmes dans ces systèmes. Ainsi, elles ne prédisent pas le bon état de spin, les composés Na_xCoO_2 ($x \leq 0,5$) étant trouvés ferromagnétiques [12] (FM), alors qu'expérimentalement observés antiferromagnétiques [13]. La prise en compte explicite de la corrélation dans la couche 3d telle que décrite ci-dessus (méthode CAS + DDCI) corrige ce problème et donne des interactions antiferromagnétiques (AFM) avec une transition de phase AFM/FM aux alentours de $x = 2/3$ comme trouvé expérimentalement [14].

De la même manière, la prise en compte des effets de répulsion et d'échange à l'intérieur de la couche 3d des cobalts est nécessaire pour obtenir la levée de dégénérescence correcte des orbitales 3d (voir figure 7), et par conséquent, l'identification des degrés de liberté corrects pour les propriétés de transport, la surface de Fermi et le magnétisme [15]. Il est aussi possible d'extraire de ces calculs l'évolution de l'amplitude de la corrélation électronique dans la famille Na_xCoO_2 en fonction du dopage x (voir tableau) et ainsi résoudre la controverse sur l'interprétation des données RMN du Na_0CoO_2 [16] entre un métal liquide de Fermi (faiblement corrélé) et un métal fortement corrélé avec des corrélations antiferromagnétiques.

De même, les informations obtenues sur les excitations locales dans le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ont permis de comprendre l'origine du fort pouvoir thermoélectrique (d'origine entropique grâce à la forte renormalisation de la largeur de bande, de 10 000 K à ~ 300 K, issue de l'association des effets de corrélation forte et de localisation partielle due au caractère misfit du composé) des composés de cette famille ou la nature de la transition de phase observée dans le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ aux alentours de 400 K (due à une transition structurale de la modulation incommensurable qui modifie la localisation des électrons magnétiques et donc la largeur de bande).

En conclusion, ces méthodes de chimie quantique, méthodes de « loupe locale », permettent d'accéder à de nombreuses informations sur les propriétés physiques de basse énergie (magnétisme, transport, surfaces de Fermi, etc.) des matériaux à corrélation forte, et cela malgré leur caractère local qui ne permet pas d'accéder aux ordres à longues portées. Ces ordres peuvent néanmoins être obtenus grâce à la résolution d'hamiltoniens modèles préalablement définis et paramétrés avec une fiabilité inégale, par les méthodes de chimie quantique. Elles ont de plus l'avantage de pouvoir s'affranchir de la contrainte de la périodicité et d'accéder ainsi aux systèmes non périodiques comme les systèmes misfits ou les quasi-cristaux.

Conclusion

Une stratégie bien élaborée et des méthodes de calcul choisies permettent d'étudier des systèmes dont la structure électronique est particulièrement complexe. Pour ces systèmes dits fortement corrélés, les interactions entre un électron et ses voisins sont essentielles et doivent être prises en compte de la façon la plus rigoureuse possible. Il est alors possible d'établir un lien entre le résultat des calculs et des

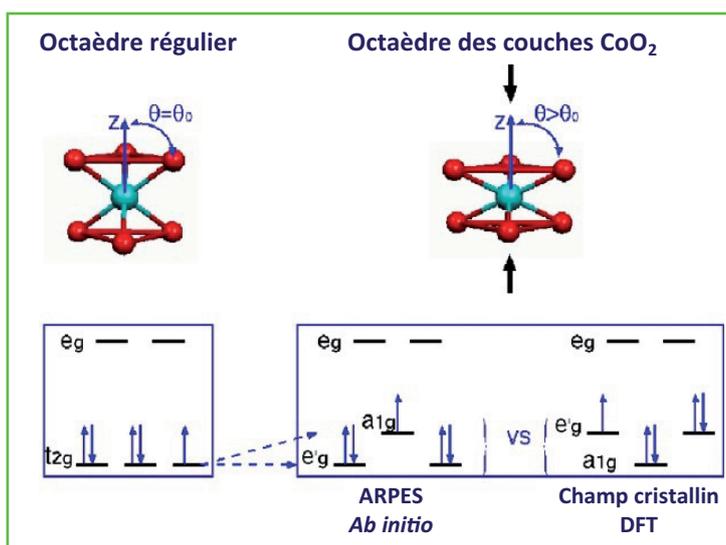


Figure 7 - Levée de dégénérescence des orbitales 3d- t_{2g} du cobalt. ARPES [17], calcul *ab initio* [15], champ cristallin [18], DFT [17b].

Tableau - Force de la corrélation électronique calculée comme le rapport J/β entre les intégrales effectives du modèle issu des calculs *ab initio*.

J : répulsion entre deux électrons magnétiques sur le même site ; β : transfert d'un électron magnétique entre deux sites. Rappelons qu'un système est faiblement corrélé pour $J/\beta < 2$ (méthodes mono-déterminantes DFT, HF donnent une description fiable) et que la théorie des perturbations diverge pour $J/\beta > 4$.

Composé	Na_0CoO_2	$\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{1/2}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
Corrélation	15,6	19,4	24,7	39,8 31,5 24,2	28,7 26,6

propriétés physico-chimiques. L'utilisation de ces méthodes exige de modéliser le solide grâce à l'association de « morceaux » du solide de dimension nulle que l'on estime suffisamment bien choisis. Si l'on veut tenir compte de la nature idéalement infinie du solide, il faut considérer la symétrie de translation. Le solide est alors représenté par une maille et des vecteurs de translation. En contrepartie de cette symétrie de translation, les méthodes théoriques d'étude des structures électroniques sont moins élaborées et en particulier peinent à traiter les effets de forte corrélation. Il est néanmoins possible de les utiliser dans un très grand nombre de systèmes pour lesquels les effets de corrélation sont faibles, ou pour les propriétés qui ne dépendent que faiblement de ce qu'il se passe au niveau de Fermi. C'est par exemple le cas des propriétés structurales, spectres de phonons, constantes élastiques, de certaines propriétés électriques comme la polarisation ou les constantes diélectriques, etc. Elles permettent de plus, grâce à un décompte électronique, de rationaliser la réactivité chimique.

Note et références

- (1) CASSCF : « complete active space self consistent field » ; CAS + DDCI : « complete active space + difference dedicated configuration interaction » ; LCAS+S : « large complete active space + single excitations » ; SAS+S : « selected active space + single excitations ».
- [1] Hoffmann R., *Solid and Surface: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Wiley-VCH, 1989.
- [2] Whitten J.L., Yang H., Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 1996, 24, p. 3.
- [3] Chatt J., Duncanson L.A., Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2939.
- [4] Dewar M.J.S., A review of π complex theory, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, C71, p. 18.

- [5] Orlando R., Delle Piane M., Bush I.J., Ugliengo P., Ferrabone M., Dovesi R., A new massively parallel version of CRYSTAL for large systems on high performance computing architectures, *J. Comp. Chem.*, **2012**, 33, p. 2276.
- [6] Reuter K., Scheffler M., Composition, structure, and stability of RuO₂(110) as a function of oxygen pressure, *Phys. Rev. B*, **2001**, 65, p. 035406.
- [7] Fernandez S., Markovits A., Minot C., Coadsorption of gold with hydrogen or potassium on TiO₂(110) surface, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, p. 14010.
- [8] Lepetit M.-B., *Recent Research Developments in Quantum Chemistry*, vol. 3, Transworld Research Network, **2002**, p. 143.
- [9] Miralles J., Daudey J.-P., Caballol R., Variational calculation of small energy differences: The singlet-triplet gap in [Cu₂Cl₆]²⁻, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 198, p. 555.
- [10] Gellé A., Munzarová M.-L., Lepetit M.-B., Illas F., Role of dynamical polarization of the ligand-to-metal charge transfer excitations in *ab initio* determination of effective exchange parameters, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, p. 125103.
- [11] Gellé A., Varignon J., Lepetit M.-B., Accurate evaluation of magnetic coupling between atoms with numerous open shells: An *ab initio* method, *EPL*, **2009**, 88, p. 37003.
- [12] Singh D.J., Quantum critical behavior and possible triplet superconductivity in electron-doped CoO₂ sheets, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, p. 020503(R).
- [13] Fujimoto T., Zheng G.-Q., Kitaoka Y., Meng R.L., Cmaidalka J., Chu C.W., Unconventional superconductivity and electron correlations in the cobalt oxyhydrate Na_{0.35}CoO₂ center dot yH₂O from nuclear quadrupole resonance, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, p. 047004.
- [14] a) Landron S., Lepetit M.-B., *Ab initio* evaluation of the local effective interactions in the superconducting compound Na_{0.35}CoO₂ center dot 1.3H₂O, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, p. 184507; b) Landron S., Soret J., Lepetit M.-B., An *ab initio* evaluation of the local effective interactions in the Na_xCoO₂ family, *J. Phys. Condens. Matter*, **2010**, 22, p. 345603.
- [15] Landron S., Lepetit M.-B., Importance of t_(2g)-e_(g) hybridization in transition metal oxides, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, p. 125106.
- [16] a) de Vaulx C., Julien M.-H., Berthier C., Hébert S., Pralong V., Maignan A., Electronic correlations in CoO₂, the parent compound of triangular cobaltates, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, p. 246402; b) Onoda M., Sugawara A., Stacking faults and metallic properties of triangular lattice CoO₂ with a three-layer structure, *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, p. 175207.
- [17] a) Yang H.-B. *et al.*, Fermi surface evolution and Luttinger theorem in Na_xCoO₂: A systematic photoemission study, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 146401; b) Johannes M.D., Mazin I.I., Singh D.J., Papaconstantopoulos D.A., Nesting, spin fluctuations, and odd-gap superconductivity in Na_xCoO₂ center dot yH₂O, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, p. 097005.
- [18] Koshibae W., Maekawa S., Electronic state of a CoO₂ layer with hexagonal structure: A Kagome lattice structure in a triangular lattice, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, p. 257003.



A. Markovits

Alexis Markovits (*auteur correspondant*)

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique¹.

Marie-Bernadette Lepetit est directrice de recherche au CNRS, Institut Néel et Institut Laue Langevin, Grenoble²⁻³.



M.-B. Lepetit

¹ Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 UPMC/CNRS, case 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

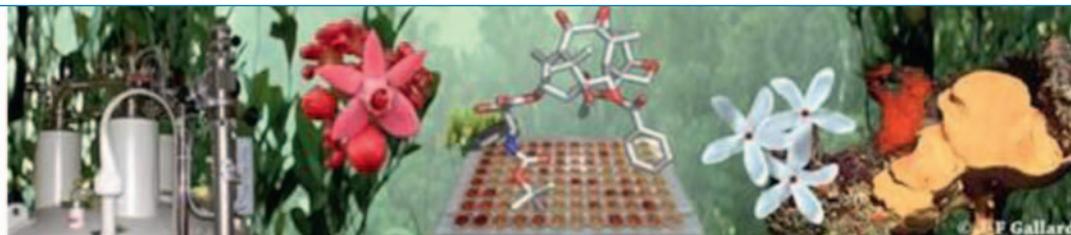
Courriel : alexis.markovits@upmc.fr

² Institut Néel, CNRS, Département MCBT, 25 avenue des Martyrs, Bât. K, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9.

Courriel : marie-bernadette.lepetit@neel.cnrs.fr

³ Institut Laue Langevin, F-38042 Grenoble.

Courriel : lepetit@ill.fr



Institut de Chimie des Substances Naturelles

Créé en 1959, l'ICSN est un laboratoire propre du Centre National de la Recherche Scientifique, où 51 chercheurs, 60 ingénieurs et techniciens, 94 étudiants et post-doctorants assurent le développement des recherches portant sur la chimie des composés originaires des substances naturelles.

Situé au sein du Campus du CNRS à Gif-sur-Yvette, l'Institut dispose d'un des meilleurs parcs RMN et Spectrométrie de Masse d'Europe, d'un équipement de pointe pour le développement de méthodologies de synthèses et d'une unité pilote de purification et de fermentation.

Deux médicaments antitumoraux actuellement sur le marché international : la Navelbine[®] et le Taxotère[®] sont issus des recherches de l'Institut et développés respectivement par les Laboratoires Pierre Fabre et les Laboratoires Sanofi-Aventis.

Pour tout renseignement, dons, legs... contacter : Professeur Max MALACRIA, Directeur Institut de Chimie des Substances Naturelles

CNRS

91198 Gif-sur-Yvette Cedex

Tél. : (33)1 69 82 45 93 - Fax : (33)1 69 07 77 52

E-mail : max.malacria@cnrs.fr



La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces

Isabelle Demachy et Jean-Philip Piquemal

Résumé	Dans le domaine de la chimie théorique, le champ de forces représente l'énergie potentielle d'une molécule déformable ou d'un ensemble de molécules en interaction, sans faire intervenir directement la mécanique quantique. Il décrit l'énergie potentielle selon une expression mathématique, fonction des coordonnées de déformation des molécules et des distances intermoléculaires, et dépendante de paramètres caractéristiques des forces d'interaction entre atomes. Expression approchée de l'énergie potentielle d'un système moléculaire, un champ de forces est un subtil équilibre entre simplicité et représentativité physico-chimique. Des concepts de base aux enjeux actuels, cet article retrace les différents développements et spécificités des champs de forces.
Mots-clés	Énergie potentielle, champ de forces, conformations, structures, dynamique moléculaire, systèmes moléculaires complexes.
Abstract	Potential energy surface and force fields In the field of theoretical chemistry, a force field represents the potential energy surface of a non-rigid molecule or of molecular fluids without any explicit intervention of quantum mechanics. A molecular mechanical force field describes the potential energy through an analytical expression of the deformation coordinates and the intermolecular distances. It depends on parameters representing molecular properties and interactions between atoms. This approximated expression results from a subtil balance between simplicity and realism. This article outlines both the basic concepts and the present challenges and stresses the major aspects of force fields development and properties.
Keywords	Potential energy, force field, conformation, structure, molecular dynamics, complexe molecular systems.

Prédire l'enthalpie de vaporisation dans diverses conditions thermodynamiques, déduire la structure d'un polypeptide à partir de données RMN, déterminer la constante de vitesse de processus élémentaires... le chimiste peut le faire grâce à la modélisation moléculaire.

En effet, la modélisation moléculaire lui donne accès aux grandeurs structurales, thermodynamiques ou cinétiques observables à partir des interactions entre particules (noyaux et électrons) en explicitant les lois fondamentales de la physique à l'échelle atomique sous forme de modèles mathématiques et numériques. Une quantité essentielle dans cette approche est l'énergie du système moléculaire. Considérant que la dynamique des noyaux est beaucoup plus lente que celle des électrons (approximation de Born-Oppenheimer), l'énergie s'écrit comme la somme de deux contributions : l'énergie potentielle dite totale et l'énergie cinétique des noyaux. L'énergie potentielle est définie pour une géométrie fixée des noyaux ; elle inclut les interactions entre toutes les particules et s'écrit comme la somme de l'énergie électronique et de l'énergie coulombienne répulsive entre noyaux. Pour chaque état électronique, elle varie spécifiquement avec la géométrie du système et s'exprime donc comme une fonction des positions des noyaux, définissant l'hypersurface d'énergie potentielle.

De manière générale, il n'est pas nécessaire de connaître l'hypersurface complète, et la connaissance des régions de la surface d'énergie potentielle au voisinage des minima et des chemins qui les relient suffit pour déterminer les propriétés. Pour autant, il faut savoir identifier ces régions et les explorer efficacement (voir dans ce numéro les articles traitant des

méthodes de détermination de la structure électronique), ce qui pour un système chimique de grande taille (liquide, protéines en solution, interface solide-liquide...) va nécessiter un très grand nombre de calculs de l'énergie potentielle.

Le nombre de degrés de liberté, c'est-à-dire le nombre de coordonnées dont dépend l'énergie potentielle, est alors un paramètre clé pour le choix de la méthode de calcul de cette grandeur. Les méthodes dites *ab initio* ou de premiers principes, basées sur une représentation explicite des électrons et la résolution de l'équation de Schrödinger, ont un coût de calcul important et seront limitées à des systèmes d'une centaine d'atomes. Au-delà se situe une activité importante de la chimie théorique qui consiste à définir aussi rigoureusement que possible une expression analytique de l'énergie potentielle. Elle est constituée d'un ensemble de termes mathématiques paramétrés décrivant en fonction des coordonnées des atomes ou groupements d'atomes, leurs interactions de liaisons ou non liées. C'est ce que l'on appelle un champ de forces, car de cette énergie potentielle dérivent les forces appliquées aux atomes ou groupements d'atomes, bases des algorithmes de dynamique moléculaire.

Les champs de forces sont devenus des outils essentiels aux études de phénomènes complexes dans de nombreux domaines dont la science des matériaux ou les simulations de macromolécules biologiques. La première simulation de protéines a été réalisée en 1970 sur le calculateur le plus puissant du moment pour un système de 458 atomes et pendant 9,2 picosecondes (10^{-12} s) [1]. En 2006, une dynamique moléculaire de plus d'un million d'atomes avec un champ de forces à l'échelle atomique a permis d'étudier la structure du

virus mosaïque du tabac [2]. Ces avancées se font notamment par l'amélioration constante des champs de forces.

Les champs de forces doivent répondre à deux enjeux majeurs : permettre une bonne description des propriétés tant à l'échelle atomique (géométries, vibrations, conformations) qu'à l'échelle macroscopique et thermodynamique (enthalpies de vaporisation ou sublimation, énergie et entropie de solvatation, moments dipolaires, paramètres spectroscopiques). C'est le choix de la forme mathématique et de la méthode de paramétrisation qui détermine alors la précision et la pertinence d'un champ de forces.

Le développement de champs de forces est un domaine très actif en chimie théorique « *qui relève autant de l'art que de la science* » [3]. Mais avec l'accélération des simulations moléculaires elles-mêmes, la voie est ouverte pour une introspection réaliste des relations structure-dynamique-propriétés de phases condensées complexes, là où les données expérimentales sont rares, inaccessibles ou ininterprétables sans modèle théorique.

La philosophie des champs de forces classiques : concepts et hypothèses de base

Tant qu'un système moléculaire n'est le siège d'aucune réorganisation électronique (rupture ou formation de liaisons, transfert de charge), l'énergie potentielle varie selon des lois classiques lors d'une déformation intramoléculaire ou d'un réarrangement des molécules entre elles. Par exemple, l'élongation d'une liaison qui est décrite précisément par une courbe de Morse peut, au voisinage de l'équilibre, être remplacée par un terme harmonique (voir encadré 1). C'est ainsi que Alder et Wainwright ont été les premiers à la fin des années 1950 à décrire une molécule comme un ensemble de boules et de ressorts, chaque boule correspondant à un atome et chaque ressort à une liaison covalente [4]. Par ailleurs, en absence de réaction chimique, les longueurs de liaison C-C, C=C, C=O..., ainsi que les angles de valence sont généralement très peu dépendants de la molécule considérée et de l'environnement. C'est la notion de groupement fonctionnel si essentielle en chimie qui va ici aussi simplifier et généraliser l'utilisation des champs de forces.

Les champs de forces les plus courants, dits « tout atome », utilisent l'atome comme grain de base et définissent un ensemble de types d'atomes selon la nature des liaisons qu'ils forment. Ils décrivent l'énergie potentielle de déformation intramoléculaire par une somme de fonctions analytiques de type énergie d'élongation des liaisons, énergie de déformation des angles de valence et énergie de déformation des angles dièdres (encadré 1) dont les paramètres (k , l_0 , θ_0 , $n...$) sont déterminés pour un ensemble choisi de molécules de référence, puis transférés à toute molécule contenant la même liaison, le même angle de valence. À cela s'ajoute l'énergie d'interaction entre atomes non liés (séparés par plus de deux liaisons), c'est-à-dire les interactions entre leurs nuages électroniques. On les décompose par paires d'atomes sous la forme d'interactions électrostatiques, de répulsion, de dispersion (interaction attractive entre dipôles instantanés) (encadré 1) et éventuellement de polarisation.

Dans les champs de forces dits de première génération, la polarisation, très coûteuse en temps de calcul, n'est pas représentée par un terme explicite.

Indépendamment de la forme fonctionnelle développée, la qualité et la précision d'un champ de forces résident dans

Encadré 1

Expression courante des champs de forces

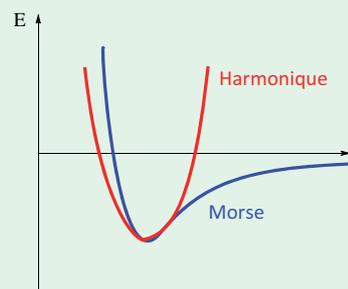
L'énergie potentielle est calculée avec un modèle empirique. Les interactions entre les atomes se décomposent en une composante intramoléculaire (énergies de déformation harmoniques des liaisons, des angles et dièdres) et une composante intermoléculaire décrivant les interactions entre atomes non liés, c'est-à-dire séparés par plus de deux liaisons.

$$E_{TOT} = E_{liaisons} + E_{angles} + E_{dièdres} + E_{vdW} + E_{électrostatique}$$

Déformation des liaisons

$$E_{liaisons} = \sum_i k_i (l_i - l_{i0})^2$$

où l est la longueur de liaisons instantanée, l_0 la longueur de référence, et k_i la constante de force.



Déformation des angles

$$E_{angles} = \sum_i k_{angle\ i} (\theta_i - \theta_{i0})^2$$

où θ est la valeur instantanée de l'angle de valence, θ_0 l'angle de référence, et $k_{angle\ i}$ la constante de force.

Déformation des angles dièdres

Le terme énergétique de déformation des dièdres concerne trois liaisons et donc quatre atomes A, B, C et D consécutifs. L'angle dièdre correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC.

$$E_{\Phi} = \sum_{\Phi} [V_1(1 + \cos\Phi) + V_2(1 - \cos2\Phi) + V_3(1 + \cos3\Phi)]$$

Interactions de van der Waals

Elles sont représentées par un potentiel en 6-12 :

$$E_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

où r est la distance entre deux centres de Lennard-Jones, en général deux atomes.

Interactions électrostatiques

La distribution des électrons considérés comme implicites est représentée par des charges partielles atomiques ponctuelles q_i et q_j . L'énergie électrostatique résulte de la somme des interactions coulombiennes par paires de charges :

$$E_{elec} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

celles de ses paramètres. La paramétrisation est en général réalisée sur des composés modèles de petite taille. Elle combine des informations issues de calculs quantiques pour ajuster les charges ponctuelles et les constantes de forces, et des informations expérimentales à reproduire *via* des simulations moléculaires pour ajuster les paramètres de répulsion et de dispersion. De l'utilisation de données expérimentales vient le caractère empirique des champs de forces. C'est dans la

stratégie de paramétrisation, souvent itérative, que se situe l'art de la détermination des champs de forces. Elle peut corriger certaines approximations introduites par la forme mathématique choisie, par exemple l'absence de polarisation par une correction des charges électrostatiques, ou l'absence des effets à N corps dans la dispersion par l'ajustement des paramètres van der Waals sur des données thermodynamiques expérimentales.

Les champs de forces tout atome sont utilisés en mécanique moléculaire pour caractériser l'espace conformationnel de molécules comme les sucres ou les peptides, et surtout en dynamique moléculaire pour obtenir *via* la mécanique statistique des grandeurs moyennes structurales, thermodynamiques ou dynamiques de liquides, solutions, protéines, lipides...

La composition du système, mais aussi le type de propriétés à modéliser, guident le choix du champ de forces. C'est ainsi que d'autres modèles comme celui de l'atome unifié ou le modèle gros grain sont développés.

Le champ de forces « atome unifié » inclut les atomes d'hydrogène aliphatiques et les carbones associés dans une même particule, définie par un type d'atome unifié et des paramètres. Il s'agit d'une approximation adaptée pour simuler des systèmes moléculaires dans lesquels les mouvements intermoléculaires sont beaucoup plus importants ou significatifs que les déformations intramoléculaires. C'est le cas par exemple des propriétés physiques et chimiques d'un matériau, d'un système hétérogène, du repliement d'une protéine ou d'une interaction protéine-protéine.

La dynamique de grands agrégats macromoléculaires comme les macromolécules biologiques, les membranes phospholipidiques, les ribosomes ou les virus se passe à des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde, voire de la seconde, bien supérieures à celles accessibles dans les simulations tout atome. Dans ce cas, il est donc nécessaire de dépasser l'échelle atomique et d'envisager une description moins détaillée, en termes de grains élémentaires tels que les résidus, nucléotides, riboses, voire des entités moléculaires supérieures, c'est-à-dire une description mésoscopique ou « gros grains ». Si « l'intégration » d'un grand nombre de degrés de liberté dans un modèle de « grain » plus grossier que le niveau atomique paraît naturelle, la paramétrisation de ces grains peut s'avérer ardue. Elle repose sur une description approchée et lissée de la surface d'énergie potentielle tout atome, mais aussi sur le mode utilisé pour l'exploration de la surface, et se constitue d'un ensemble de paramètres interdépendants. Il s'agit d'un champ de recherche en fort développement.

De manière générale, les valeurs des paramètres d'un champ de forces sont dépendantes de la stratégie de paramétrisation choisie et sont interdépendantes. C'est pourquoi les paramètres, par exemple van der Waals ou électrostatiques, d'un champ de forces ne peuvent *a priori* pas être transférés dans un autre champ de forces, l'ensemble des paramètres devant rester cohérent. Cette limitation amène les groupes de recherche qui les développent, mais aussi ceux qui les utilisent, à enrichir régulièrement les champs de forces.

Les champs de force non polarisables de première génération : évolutions et limites

Il existe une variété de champs de forces additifs sans polarisation explicite, que l'on appelle champs de forces standard ou de première génération, selon le grain choisi pour

définir les particules élémentaires du champ de forces, les molécules de référence utilisées pour établir les paramètres et le type de propriétés recherchées (MM2, CHARMM, AMBER, GROMOS, GROMACS, GLYCAM, OPLS, CVFF...).

De nombreuses études contribuent à comparer les performances des champs de forces les plus courants, par exemple [5-8]. Les termes électrostatiques vont influencer essentiellement la capacité à reproduire la réponse électronique du système à l'environnement, les termes van der Waals de répulsion et dispersion celle à reproduire la densité, la capacité calorifique, la chaleur de vaporisation, l'énergie libre d'hydratation. La corrélation inévitable entre tous ces paramètres peut facilement mettre à mal la qualité d'un champ de forces lorsqu'on l'applique à des systèmes trop éloignés physiquement et chimiquement du jeu de molécules de référence. Ainsi, de nouvelles valeurs de paramètres d'un champ de forces donné sont fréquemment publiées par extension de l'ensemble de référence et/ou par des changements de méthodes de paramétrisation.

Avec l'augmentation de la puissance de calcul, la modélisation peut contribuer à des enjeux sociétaux par des simulations moléculaires de systèmes complexes réels simulant les mouvements des molécules et des processus physico-chimiques allant de la picoseconde à la milliseconde, voire à la seconde. En bousculant les limites et la précision des champs de forces, ces recherches accélèrent leur développement. Ainsi, les liquides ioniques – dont les applications en synthèse organique, en électrochimie ou électrodéposition sont des ouvertures majeures vers une chimie durable – sont activement étudiés (voir l'article d'A. Pádúa p. 63). La plupart des défis à relever concernent la modélisation de macromolécules et de systèmes d'intérêt biologique. C'est le cas notamment de la modélisation du repliement des protéines et de la stabilité des structures secondaires de type hélice α et feuillets β , qui se traduit par un travail sur les paramètres de torsion et leur couplage au sein de la chaîne d'acides aminés [9]. Un deuxième domaine concerne la modélisation des membranes des cellules, donc de bicouches lipidiques [10], pour lesquelles différentes stratégies sont développées de façon à bien reproduire leur structure et leur dynamique et éviter la formation de gels. La modélisation des hydrates de carbone ou glucides, dont les fonctions biologiques et interactions avec les protéines sont avérées mais mal connues, constitue également un défi important. Leurs caractéristiques électroniques spécifiques, les nombreux centres chiraux, la grande variété de connexions pour former des polysaccharides linéaires ou branchés, le rôle des liaisons hydrogène leur confèrent des surfaces d'énergie potentielle complexes à représenter [11]. Face à la difficulté de trouver de nouveaux médicaments, la modélisation moléculaire peut contribuer au design de nouveaux agents thérapeutiques [9, 12-16]. Dans cette optique, l'interaction protéine-ligand doit être la plus réaliste possible, ce qui implique une amélioration de la description des cations, des interactions hydrophobes et des interactions de type cation- π .

Les champs de forces de nouvelle génération

Ainsi, si l'on veut ordonner énergétiquement et de manière prédictive un certain nombre de ligands en interaction avec une protéine, *i.e.* afin de prévoir leur affinité relative réelle pour la cible, il devient parfois nécessaire de pouvoir gérer de très faibles différences d'énergie. Il devient alors critique de réduire les marges d'erreur sur le calcul de l'énergie potentielle

et d'inclure des raffinements sur la fonction de calcul de l'énergie potentielle du champ de forces. Le perfectionnement le plus courant relève de l'inclusion explicite de la contribution de l'énergie de polarisation [15-19] qui correspond à la réorganisation de la distribution de charge d'une molécule soumise à une perturbation électrostatique externe, étant ainsi la source principale de la non-additivité de l'énergie totale. Ainsi, si trois molécules A, B et C sont en interaction, formant par exemple un réseau de liaisons hydrogène, l'énergie totale du système E_{ABC} , dite à N-corps, est en réalité plus importante que l'énergie totale à 2-corps correspondant à la somme des énergies de paires : $E_{ABC} > E_{AB} + E_{BC} + E_{AC}$ (notons que l'égalité peut s'inverser dans certains cas impliquant des systèmes chargés !). Les champs de forces classiques étant par essence des potentiels de paires, ils ne peuvent au final qu'approximer l'énergie à 2-corps et ne permettent pas la prise en compte de la non-additivité de l'énergie. Pour cette raison, le développement de champs de forces de nouvelles générations, dites « polarisables », font l'objet d'intenses efforts avec des applications immédiates pour le traitement de systèmes très chargés ou contenant des métaux ou des solvants complexes (voir encadré 2). Trois schémas de polarisation sont souvent introduits. Si toutes ces approches ont en commun d'inclure une polarisation explicite, diverses stratégies existent. Le premier, appelé modèle de Drude, se base sur un modèle d'oscillateur (de Drude) qui introduit une particule auxiliaire attachée à chaque atome polarisable à travers un ressort harmonique mimant les redistributions électroniques [20]. Un second modèle propose de jouer sur la valeur de la charge d'un atome en la traitant comme une variable dépendant de l'environnement : c'est le modèle dit de charge fluctuante qui modélise le flot intramoléculaire d'électrons sur la base des valeurs des électronégativités et de dureté des atomes [21]. Enfin, le plus répandu reste le modèle de « dipôle ponctuel » [19], où chaque centre polarisable va porter une polarisabilité soit dérivée d'un modèle empirique ou de la chimie quantique, soit issue d'une expérience. Dans ce cas, le dipôle induit en un point est directement calculé comme le produit de la polarisabilité en ce point et de la valeur du champ électrique subit par le centre polarisable en interaction avec ses voisins.

Bien évidemment, si l'on s'intéresse à la reproduction fine des énergies d'interaction intermoléculaire, il convient de s'intéresser aux autres contributions physiques possibles de l'énergie. Si les deux premières stratégies exposées (*i.e.* Drude et charges fluctuantes) visent surtout à maintenir une certaine simplicité des expressions analytiques et à conserver la représentation électrostatique de type « charge ponctuelle » d'une molécule des champs de forces classiques, les méthodes de dipôles ponctuels permettent d'inclure des raffinements supplémentaires. C'est le cas des approches AMOEBA [22] et SIBFA (« sum of interactions between fragments *ab initio* ») [19], dites de seconde génération et qui comportent une représentation de la distribution de charge incluant des dipôles et des quadripôles localisés sur les atomes et parfois sur les liaisons chimiques, permettant de retranscrire une plus grande anisotropie des interactions électrostatiques. Une méthode comme SIBFA va même beaucoup plus loin puisqu'elle permet une inclusion d'effets « non classiques » d'électrostatique de courte distance, de champs de ligands et même de transfert de charge entre molécules.

Récemment, une troisième génération de potentiels a été introduite. Ainsi, le modèle GEM (« gaussian electrostatic model ») [23] se base sur l'utilisation de densités électroniques

Encadré 2

Champs de forces polarisables

Modèle de dipôles ponctuels

Afin de décrire les interactions électrostatiques incluant les effets de polarisation, ce modèle considère une molécule comme une distribution de charges localisées sur des centres (atomiques ou non, *i.e.* paires libres par exemple). Ainsi, la distribution de charge totale sur un site i est la somme des charges permanentes et induites :

$$M_i = M_i^0 + M_i^{\text{ind}} \quad (\text{A})$$

M représente la distribution de charge. Cette dernière peut être constituée de simples charges ponctuelles, d'un développement multipolaire comprenant charges, dipôles, quadripôles et/ou moments d'ordres supérieurs, ou une distribution de charge continue (*i.e.* de type densité électronique gelée, approche GEM). Ce modèle n'est pas limité par l'utilisation d'un type particulier de distribution de charge, mais nous traiterons une distribution de type multipolaire pour plus de clarté dans ce qui suit.

L'interaction électrostatique entre les charges sur les sites i et j est donnée par :

$$U_{\text{ele}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} M_i^{\dagger} T_{ij} M_j \quad (\text{B})$$

avec la distribution de charge induite :

$$M_i^{\text{ind}} = \alpha_i^{-1} \sum_{j \neq i} T_{ij} (M_j^0 + M_j^{\text{ind}}) \quad (\text{C})$$

Il est possible en pratique de résoudre l'équation C de manière itérative afin d'obtenir les dipôles induits. On peut alors écrire l'énergie électrostatique finale :

$$U_{\text{ele}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (M_i^0)^{\dagger} T_{ij} M_j^0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (M_i^{\text{ind}})^{\dagger} T_{ij} M_j^0 \quad (\text{D})$$

où le premier terme correspond à l'énergie électrostatique issue des moments « permanents » et le second terme à l'énergie de polarisation générée par la présence de moments induits.

Modèle de Drude

Dans le modèle de l'oscillateur de Drude, le phénomène de polarisation est décrit par une charge ponctuelle supplémentaire (l'oscillateur ou charge de Drude) attachée à tout atome (sauf les hydrogènes) par un ressort harmonique. Ainsi la charge ponctuelle peut bouger en regard de son site d'appartenance en réponse à une perturbation électrostatique issue de l'environnement. L'énergie électrostatique est la somme des interactions de paires entre les charges atomiques et les charges partielles des particules de Drude :

$$E_{\text{ele}} = \sum_{A < B}^N \frac{q_C(A)q_C(B)}{|r_C(A) - r_C(B)|} + \sum_{A < B}^{N, N_D} \frac{q_D(A)q_C(B)}{|r_D(A) - r_C(B)|} + \sum_{A < B}^{N_D} \frac{q_D(A)q_D(B)}{|r_D(A) - r_D(B)|} + \frac{1}{2} \sum_A^{N_D} k_D (r_D(A) - r_C(B))^2 \quad (\text{H})$$

avec N_D et N , les indices des particules de Drude (sur tous les atomes sauf les hydrogènes), q_D et q_C respectivement les charges des particules de Drude et celles de leurs atomes porteurs, r_D et r_C leurs positions respectives, et k_D la constante de force harmonique entre l'oscillateur de Drude et l'atome porteur. Le dernier terme de l'équation H décrit le coût de la polarisation des particules de Drude. Ainsi, il est possible d'accéder à la polarisabilité atomique (α) qui est fonction de la charge partielle de la particule de Drude et de la constante de force du ressort :

$$\alpha = \frac{q_D^2(A)}{k_D} \quad (\text{I})$$

Modèle des charges fluctuantes

Le formalisme dit des charges fluctuantes est basé sur la méthode de l'équilibrage de charge modèle (CHEQ) dans laquelle le potentiel chimique est équilibré *via* une redistribution de la densité de charge. L'énergie d'un système apparaît ainsi comme dépendant de la charge et s'exprime pour un système de M molécules contenant N_i atomes par molécule sous la forme :

$$E_{\text{CHEQ}}(R, Q) = \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^{N_i} \chi_{i\alpha} \chi_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta=1}^{N_j} J_{i\alpha\beta} Q_{i\alpha} Q_{j\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{MN'} \sum_{j=1}^{MN'} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N Q_{ij} - Q_j^{\text{Total}} \right) \quad (\text{J})$$

où Q_i est la charge partielle d'un site atomique i . χ décrit l'électronégativité atomique contrôlant la directionnalité du flot de charge et J est la dureté (« hardness ») atomique qui représente la résistance du flot d'électrons allant vers ou partant d'un atome donné. Ces paramètres sont optimisés afin de reproduire les moments dipolaires moléculaires et la réponse par polarisation moléculaire associée.

« gelées » représentées sous la forme de gaussiennes dites de Hermite, utilisées en lieu et place des multipôles distribués et permettant d'inclure de manière non empirique un certain nombre d'effets quantiques de courte distance dans la mécanique moléculaire.

Les champs de forces et la réactivité

Les champs de forces décrits précédemment reposent sur l'hypothèse du maintien de la connectivité des atomes ou groupes d'atomes tout au long des simulations, ce qui exclut toute modélisation de réactions chimiques ou de processus impliquant un changement d'états électroniques comme les transferts d'électrons ou la fluorescence.

Pour ces derniers, la philosophie des champs de forces peut être maintenue, moyennant un choix approprié des formes mathématiques et des paramètres, comme nous l'avons développé dans l'étude de la dynamique de chromophore fluorescent à l'état excité (*encadré 3*) [24].

Pour les réactions chimiques, la réponse est donnée par plusieurs types d'approches. Les champs de forces et méthodes QM/MM (voir l'article de N. Ferré et X. Assfeld p. 43) permettent d'étudier et de décrire un mécanisme réactionnel limité à un petit groupe d'atomes au niveau quantique tout en prenant en compte les effets électrostatiques et les contraintes géométriques de l'environnement. Les applications à la catalyse dans les enzymes et les complexes organométalliques sont nombreuses. La méthode EVB (« empirical valence bond ») [25] consiste à décrire la réaction chimique dans une approche « valence bond », comme la

résonance entre les structures « valence bond » les plus importantes dans les réactifs et les produits, au travers d'un hamiltonien effectif paramétré représentant les variations énergétiques de ces structures « valence bond » et de leur couplage en fonction de coordonnées géométriques et grandeurs électrostatiques. Il n'y a pas de traitement explicite des électrons, ce qui rend la méthode beaucoup plus rapide que les approches QM/MM, mais limite les réactions chimiques possibles à celles prédéfinies dans les formes « valence bond ». Des champs de forces dits réactifs font également l'objet de développements et d'applications [26]. Ces champs de forces sont basés sur une description des ordres de liaison autour d'un atome. L'énergie de liaison n'est plus une fonction des distances mais une fonction de l'ordre de liaison entre deux atomes. De même, les énergies de déformation angulaire dépendent des angles et des ordres de liaison. La conjugaison, la stabilité de paires libres sont décrites par d'autres termes spécifiques, et les termes électrostatiques et van der Waals sont distribués entre toutes les paires d'atomes. Les champs de forces réactifs permettent de simuler près d'un demi-million d'atomes pendant quelques nanosecondes. Cette méthode trouve de nombreuses applications dans le domaine des hydrocarbures, des matériaux et des surfaces, des réactions de combustion, d'oxydation et des explosions.

Perspectives pour la simulation moléculaire

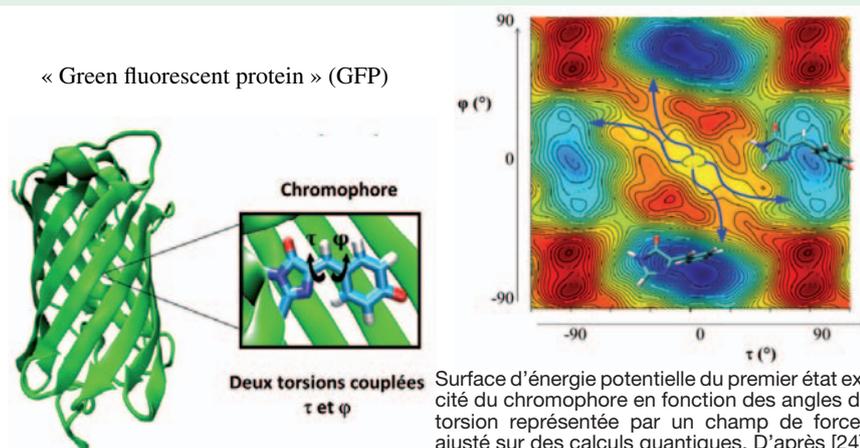
Le futur des simulations utilisant les champs de forces s'articule avec la mise à disposition prochaine pour les

Encadré 3

Champ de forces et état excité

Les protéines naturellement fluorescentes, comme la GFP (« green fluorescent protein »), sont utilisées pour leur rôle de marqueur, permettant de localiser des protéines dans les cellules et d'en suivre les déplacements. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été menées ces dix dernières années sur les protéines fluorescentes. De là se forge une compréhension essentiellement qualitative du rôle de la protéine vis-à-vis de l'obtention ou non d'une émission radiative : il apparaît que la protéine permet la fluorescence en bloquant les processus qui la désactivent. Ces processus de désactivation sont très rapides et efficaces (à l'échelle de la picoseconde) dans le cas du chromophore seul, et ils sont bien identifiés comme étant des torsions autour des liaisons intercycles (τ et ϕ). Dans la protéine, la sensibilité des temps de vie de fluorescence à des mutations proches ou non du chromophore, à des modifications de pH ou de température laisse supposer un contrôle de la dynamique du chromophore par différents paramètres, sans qu'ils soient pour autant identifiés et mis en relation. La taille du système et la durée du processus à l'échelle nanoseconde excluent les approches quantiques ou mixtes quantique-classique. Un champ de forces peut modéliser la surface d'énergie potentielle du chromophore à l'état excité, moyennant des calculs quantiques de haute précision (SA2-CASPT2), et une interpolation des valeurs obtenues par une expression analytique appropriée en fonction des angles de torsion τ et ϕ . Le champ de forces ajusté sur les calculs quantiques est bâti comme une combinaison de produits de fonction cosinus et sinus de multiples des deux angles de torsion.

Ce champ de forces donne accès à la modélisation de la désactivation non radiative par conversion interne à l'échelle de la nanoseconde, permettant d'identifier les mouvements moléculaires concertés de la protéine et du chromophore conduisant à cette extinction. De ces résultats émergent une représentation plus complète du mécanisme qui libère la torsion du chromophore ou qui la déclenche et une interprétation des processus d'isomérisation du chromophore au sein des protéines photoactivables.



communautés de machines de calculs massivement parallèles (calculs petascale*, voir exascale*). Ainsi, grâce à l'évolution des logiciels [27-29], des simulations de champs de forces classiques comprenant toujours plus d'atomes et pouvant utiliser des dizaines (voire des centaines) de milliers de processeurs deviennent possibles. De même, concernant les champs de forces polarisables, leur optimisation en lien avec les mathématiques appliquées permet aussi d'envisager une utilisation massivement parallèle [30], et donc l'accès à des systèmes toujours plus grands et à des temps de simulation en dynamique moléculaire toujours plus importants. Enfin, au-delà des supercalculateurs, l'avènement des processeurs dits « graphiques » de type GPU [31] ou dédiés aux simulations (Anton [32]) permet d'ores et déjà d'anticiper que des simulations aux temps longs et donc d'intérêt biologique pourront devenir rapidement routinières.

Les auteurs remercient Gilberte Chambaud pour son aide lors des relectures de cet article.

Note et références

* Le petascale correspond à un quadrillion (10^{15}) d'opérations à virgule flottante par seconde et l'exascale à mille fois plus, soit un quintillion (10^{18}) d'opérations à virgule flottante par seconde.

- [1] Mc Cammon J.A., Gelin B.R., Karplus M., Dynamics of folded proteins, *Nature*, **1977**, 267, p. 585.
- [2] Chandler D.E., Hsin J., Harrison C.B., Gumbart J., Schulten K., Intrinsic curvature properties of photosynthetic proteins in chromatophores, *Biophys. J.*, **2008**, 95, p. 2822.
- [3] Halgren T.A., Potential energy functions, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1995**, 5, p. 205.
- [4] Alder B.J., Wainwright T.E., Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, p. 1208.
- [5] Grundertofte K., Lijfjors T., Norrby P.-O., Pettersson I., A comparison of conformational energies calculated by several molecular mechanics methods, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, p. 429.
- [6] Lindorff-Larsen K., Maragakis P., Piana S., Eastwood M.P., Dror R.O., Shaw D.E., Systematic validation of protein force fields against experimental data, *PLOS One*, **2012**, 7, p. e32131.
- [7] Ponder J.W., Case D.A., Force fields for protein simulation, *Adv. Prot. Chem.*, **2003**, 66, p. 27.
- [8] Paton R.S., Goodman J.M., Hydrogen bonding and π -stacking: how reliable are force fields? A critical evaluation of force field descriptions of nonbonded interactions, *J. Chem. Inf. Model.*, **2009**, 49, p. 944.
- [9] Zhu X., Lopes P.E.M., MacKerell Jr A.D., Recent developments and applications of the CHARMM force fields, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, p. 167.
- [10] Skjevik A.A., Madej B.D., Walker R.C., Teigen K., LIPID11: a modular framework for lipid simulations using Amber, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, p. 11124.
- [11] Foley B.L., Tessier M.B., Woods R.J., Carbohydrate force fields, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, p. 652.
- [12] Vanommeslaeghe K. et al., CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields, *Comput. Chem.*, **2010**, 31, p. 671.
- [13] Young D.C., Hoboken N.J., Molecular mechanics, chap. 10, *Computational Drug Design: a Guide for Computational and Medicinal Chemistry*, D.C. Young (ed.), Wiley, **2009**.
- [14] Wong C.F., McCammon J.A., Protein simulation and drug design, *Adv. Protein Chem.*, **2003**, 66, p. 87.
- [15] Jorgensen W.L., Challenges for academic drug discovery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11680.
- [16] Jorgensen W.L. (ed.), Special issue on polarization, *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, 3, p. 1877.
- [17] Warshel A., Kato M., Pislakov A.V., Polarizable force fields: history test cases and prospects, *J. Chem. Theory. Comput.*, **2007**, 3, p. 2034.
- [18] Piquemal J.P., Jordan K.D., From quantum mechanics to force fields: new methodologies for the classical simulation of complex systems, *Theor. Chem. Acc.*, **2012**, 131, p. 1207.
- [19] Gresh N., Cisneros G.A., Darden T.A., Piquemal J.P., Anisotropic, polarizable molecular mechanics studies of inter-, intra-molecular interactions, and ligand-macromolecule complexes. A bottom-up strategy, *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, 3, p. 1960.
- [20] Lopes P., Roux B., MacKerell A.D. Jr., Molecular modeling and dynamics studies with explicit inclusion of electronic polarizability: Theory and applications, *Theor. Chem. Acc.*, **2009**, 124, p. 11.
- [21] Rick S.W., Stuart S.J., Berne B.J., Dynamic fluctuating charge force fields: Application to liquid water, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, p. 6141.
- [22] Ponder J.W. et al., Current status of the AMOEBA polarizable force field, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, p. 2549.
- [23] Piquemal J.-P., Cisneros G.A., Reinhardt P., Gresh N., Darden T.A., Towards a force field based on density fitting, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, p. 104101.
- [24] Jonasson G., Teuler J.-M., Vallverdu G., Mérola F., Ridard J., Lévy B., Demachy I., Excited state dynamics of the green fluorescent protein on the nanosecond time scale, *J. Chem. Theory Comp.*, **2011**, 7, p. 1990.
- [25] Warshel A., *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions*, Wiley, **1992**; Warshel A., Molecular dynamics simulations of biological reactions, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, p. 385.
- [26] van Duin AC.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W.A., ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, p. 9396.
- [27] Phillips J.C. et al., Scalable molecular dynamics with NAMM, *J. Comput. Chem.*, **2005**, 26, p. 1781.
- [28] Salomon-Ferrer R., Götz A.W., Poole D., Le Grand S., Walker R.C., Routine microsecond molecular dynamics simulations with AMBER on GPUs. 2. Explicit solvent particle Mesh Ewald, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, p. 3878.
- [29] van der Spoel D., Hess B., GROMACS - the road ahead, *Comput. Mol. Sci.*, **2011**, 1, p. 710.
- [30] Lipparini F., Lagardere L., Stamm B., Cancès E., Schnieders M., Ren P.Y., Maday Y., Piquemal J.-P., *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, sous presse.
- [31] Stone J.E. et al., Accelerating molecular modeling applications with graphics processors, *J. Comput. Chem.*, **2007**, 28, p. 2618.
- [32] Shaw D.E. et al., Millisecond-scale molecular dynamics simulations on Anton, *Proceedings of the ACM/IEEE conference on supercomputing (SC09)*, Portland, Oregon: ACM, 1-11, **2009**.



I. Demachy

Isabelle Demachy

est enseignante-chercheur au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay*.

Jean-Philip Piquemal

est professeur au Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université, UPMC**. Il est directeur de l'Institut Parisien de Chimie Physique et Théorique (IP2CT, FR 2622 UPMC/CNRS).



J.-P. Piquemal

* Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université Paris-Sud, Bât. 349, Campus d'Orsay, 15 avenue Jean Perrin, F-91405 Orsay Cedex.
Courriel : isabelle.demachy@u-psud.fr

** Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie, CC 137, F-75252 Paris.
Courriel : jpp@lct.jussieu.fr



102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Les méthodes hybrides

Comment modéliser les phénomènes électroniques dans les systèmes complexes de grande taille ?

Nicolas Ferré et Xavier Assfeld

Résumé Dans le but d'étudier certains phénomènes électroniques (réaction chimique, transition électronique) dans des systèmes moléculaires en interaction avec leur environnement, les chimistes théoriciens ont eu l'idée d'allier la précision de la mécanique quantique à la puissance des méthodes classiques de simulation pour former de nouvelles méthodes hybrides connues sous l'acronyme QM/MM. Cet article ne vise pas à décrire le bestiaire de toutes les méthodes existantes mais insiste plutôt sur la physique et la chimie qui sous-tendent ces approches. Les avantages, inconvénients et limitations caractérisant les principales approches QM/MM sont exposés et un exemple concret vient illustrer les potentialités de telles techniques. Le public visé est l'ensemble des chimistes souhaitant s'initier à faible coût à ces approches qui font dorénavant partie intégrante du panel de méthodes théoriques accessibles à tous et dont les applications fleurissent un peu partout dans la littérature.

Mots-clés Mécanique quantique, mécanique moléculaire, méthodes hybrides, multi-échelle, environnement, polarisation.

Abstract **Hybrid methods: tools to study electronic phenomena in large molecular systems** QM/MM hybrid methods, combining the accuracy of Quantum Mechanics and the potency of Molecular Mechanics simulations, are issued from the desire of theoretician chemists to study electronic phenomena in large molecular systems. This article mainly focuses on the physics and chemistry on which these methods rely on, instead of just listing them. The advantages, flaws, and limitations of every family of methods are exposed. Finally, an illustrative example is given in order for the reader to apprehend the potentialities of such methods. This paper is oriented toward any chemist, theoretician or not, willing to learn the general features of these methods that are now widely spread in the scientific literature.

Keywords Quantum mechanics, molecular mechanics, hybrid methods, multi-scale, surroundings, polarization.

Mis à part quelques exceptions en phase gazeuse à très faible pression (milieu interstellaire, haute atmosphère, expériences sous vide poussé...), les molécules qui nous entourent sont le plus souvent en interaction avec leur environnement. Ainsi, la majeure partie des réactions chimiques ou biochimiques ont lieu en solution ou au sein d'une macromolécule. Le rôle de l'environnement est souvent crucial. Des réactions chimiques, telles que la bromation de l'éthylène, sont pratiquement impossibles en phase gazeuse alors qu'elles se déroulent aisément en milieu polaire. De la même façon, des réactions biochimiques ne pourraient avoir lieu si les enzymes ne les catalysaient pas. La prise en compte de l'environnement dans les calculs de chimie théorique est donc indispensable pour obtenir des résultats réalistes (c'est-à-dire directement comparables à l'expérience), et ainsi faire des prédictions utiles et fiables.

L'environnement – s'entend le solvant ou la biomacromolécule – est un système de très grande taille (plusieurs milliers, voire dizaines de milliers d'atomes pour obtenir une description réaliste des interactions système-environnement). Même si les progrès de la chimie quantique sont indéniables (algorithmique, architecture des ordinateurs, nouvelle

méthode astucieuse...), nous ne pouvons à l'heure actuelle prétendre décrire de tels systèmes par ces méthodes (voir l'article de T. Leininger et J. Toulouse p. 13). En effet, s'il est possible de calculer ponctuellement l'énergie d'un système moléculaire comprenant plusieurs milliers d'atomes grâce aux méthodes à croissance linéaire, il est impensable de réaliser des millions de calculs similaires, qui sont pourtant nécessaires pour sonder toutes les conformations du système. L'exploration de cet espace conformationnel est généralement réalisée par les techniques de dynamique moléculaire ou les simulations de Monte Carlo (voir l'article de I. Demachy et J.-P. Piquemal p. 37), mais en utilisant un potentiel empirique de mécanique moléculaire. L'inconvénient majeur de ce type de modèle atomique est son incapacité à décrire les phénomènes électroniques (réaction chimique ou transition électronique), les électrons n'étant pas considérés explicitement. Nous nous trouvons donc devant une situation apparemment inexorable où l'usage des méthodes de chimie quantique est obligatoire et où il est primordial de réaliser énormément de calculs. Devant une telle situation, le scientifique cherche comme toujours à identifier les simplifications possibles qui permettent de résoudre le problème insoluble.

Les chimistes théoriciens ont ainsi proposé d'allier les forces de la mécanique quantique et de la mécanique moléculaire dans des méthodes dites hybrides, regroupées sous l'acronyme général QM/MM (pour « quantum mechanics/molecular mechanics » en anglais). La première méthode de ce type a été proposée en 1976 [1] et la première similaire au niveau *ab initio* presque vingt ans plus tard [2]. Les travaux pionniers sur ces méthodes viennent d'être récompensés par le prix Nobel de chimie 2013 attribué à Martin Karplus, Michael Levitt et Arieh Warshel [3].

Le point de départ du développement des méthodes QM/MM repose sur l'évidence expérimentale que la majeure partie des phénomènes électroniques impliqués dans des processus chimiques est localisée dans l'espace. Une réaction chimique implique généralement peu d'atomes ; une transition électronique est souvent limitée à un chromophore. Partant de cette constatation, il a été proposé que le centre d'intérêt (portion du système où se déroule le phénomène électronique) soit décrit par une méthode permettant de considérer explicitement les degrés de liberté électroniques (et donc basée sur la mécanique quantique), alors que le reste du système (l'environnement !) est traité par une méthode qui prend en compte implicitement les électrons, donc moins coûteuse, telle que les champs de forces de la mécanique moléculaire. Au vu du bestiaire infernal des méthodes de chimie quantique (HF, PM3, PBE0, MPn, M06-2X, CC, CI, MCSCF, CASPT2...) et des champs de forces (AMBER, CHARMM, UFF, DREIDING, AMOEBA...), il existe évidemment un nombre conséquent de couplages QM/MM potentiels. Bien qu'elles aient un impact non négligeable sur le domaine d'applicabilité, ces différences triviales ne seront pas abordées ici. Nous allons par contre insister sur les différences fondamentales qui touchent aux interactions entre les deux sous-parties QM et MM, puisque de ces interactions découlent la physique et la chimie du système. Un exemple illustratif viendra conclure cet article pour convaincre le lecteur de l'intérêt de telles méthodes. Avant de poursuivre, il convient de noter que les méthodes QM/MM ne diffèrent des méthodes « standards » de la modélisation moléculaire (QM ou MM) que par la définition mixte de l'énergie totale du système. Aussi elles peuvent être utilisées avec n'importe quel outil, statique ou dynamique, d'exploration d'une surface d'énergie et donnent ainsi accès aux informations habituelles : énergies relatives, propriétés structurales, statistiques, électroniques...

QM/MM, QM:MM, QM-MM ?

Avant de nous lancer dans la description des interactions physiques qui s'exercent entre les deux fragments QM et MM, il est bon de sélectionner à partir de critères physiques quels atomes « sont QM » (sont traités par la mécanique quantique pour être corrects) et quels atomes « sont MM ». Deux cas sont à envisager :

- Les deux sous-systèmes ne sont pas chimiquement liés, comme par exemple le soluté en solution de la *figure 1a*. Les forces s'exerçant entre les deux fragments seront donc de type Keesom, Debye, London, liaison hydrogène..., c'est-à-dire des interactions que nous qualifions de physiques puisqu'étant relativement faibles. Dans ce cas, nous utiliserons l'acronyme QM:MM où les deux points « : » symbolisent ces interactions.
- Les deux systèmes sont chimiquement liés, comme par exemple les acides aminés qui définissent le site actif de l'enzyme de la *figure 1b*. Pour définir la partie QM, il faut

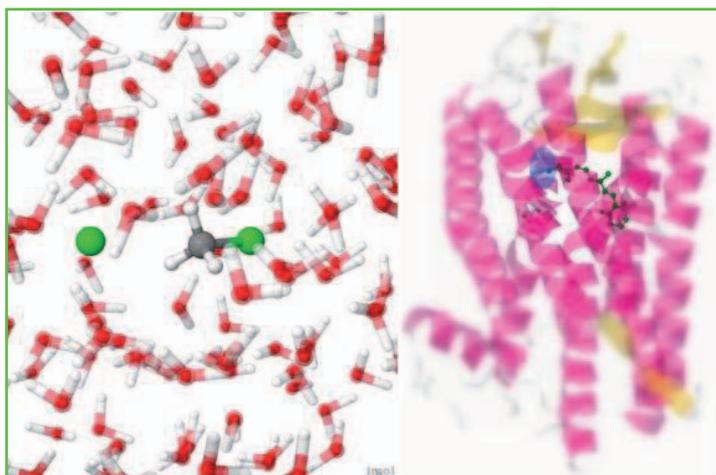


Figure 1 - (a) Séparation QM:MM entre un soluté (une molécule de chlorométhane impliquée dans une réaction SN2) et son solvant (eau) ; (b) séparation QM-MM entre un chromophore (en boules et bâtons) et son environnement (la partie bleue délimite la frontière).

donc formellement couper des liaisons chimiques fortes. Nous utiliserons l'acronyme QM-MM où le tiret « - » symbolise la ou les liaison(s) coupée(s).

L'acronyme QM/MM sera employé pour décrire n'importe quel type de méthode suivant l'habitude de la chimie quantique d'utiliser le slash « / ».

Interactions QM/MM

Avant de regarder en détail les interactions entre les deux sous-systèmes, commençons par faire l'inventaire des objets et de leurs interactions au sein de chaque partie.

La partie MM est représentée par un ensemble d'atomes (des masses ponctuelles) connectés les uns aux autres. On distingue deux types d'interactions atomiques : les termes liés (liaison, angle entre deux liaisons, torsion autour d'une liaison) et les termes non liés (électrostatique, van der Waals) (pour plus de détails, voir l'article de I. Demachy et J.-P. Piquemal p. 37). Outre l'absence de représentation explicite des électrons, la caractéristique principale de ce modèle est la définition d'une connectivité entre les atomes, prédéfinie et non modifiable.

La partie QM est représentée par un ensemble de noyaux et d'électrons (des masses ponctuelles et chargées électriquement). En l'absence de champs externes, on se limite généralement aux interactions de type coulombien entre ces particules. La résolution du problème quantique passe par la définition d'opérateurs quantiques effectifs modélisant ces interactions électrostatiques.

Concernant les interactions entre les parties QM et MM, on en distingue trois types, en fonction de l'influence que l'environnement exerce sur le centre d'intérêt.

Effets stériques

L'environnement crée des contraintes géométriques sur la partie QM. Dans le cas des méthodes QM:MM, les interactions non liées sont les seules capables d'induire une répulsion entre un atome QM et un atome MM. Elles définissent des zones de l'espace interdites à la partie QM et par voie de conséquence, imposent des modifications géométriques au centre d'intérêt. Pour les méthodes QM-MM, les termes liés impliquant les atomes classiques proches

de la partie QM sont aussi responsables de déformations géométriques importantes. Par exemple, la conformation d'un résidu d'acide aminé au sein d'une protéine est souvent très différente de celle que l'acide aminé adopterait s'il était seul en solution. Il faut noter ici qu'il est obligatoire d'affecter à chaque atome de la partie QM des paramètres pour calculer les interactions QM/MM de van der Waals, généralement ceux fournis par le champ de forces utilisé pour la partie MM. De ce fait, la partie QM contient également des paramètres empiriques. Lorsque seules ces interactions sont considérées, on parle d'intégration mécanique (ME pour « mechanical embedding » en anglais) dans le sens où la partie QM est intégrée mécaniquement dans la partie MM. Notons que dans ce cas, la fonction d'onde de la partie quantique (et donc ses propriétés) est affectée indirectement par son environnement, à travers la géométrie imposée par la partie MM. On peut se contenter d'une telle description dans le cas d'environnements peu polaires.

Effets électrostatiques

Très fréquemment, la distribution de charges de la partie MM n'est pas isotrope. Certaines zones de l'espace regroupent un excès ou un défaut de charges. Cette anisotropie de charges modifie le potentiel externe ressenti par les électrons de la partie QM, ce qui se traduit par la polarisation de son nuage électronique et par conséquent, par un changement profond de ses propriétés électroniques. La géométrie est ainsi perturbée directement par l'interaction entre les noyaux et les charges classiques, mais aussi indirectement par la modification de la fonction d'onde électronique. L'interaction électrostatique est donc une contribution essentielle qui doit être considérée, évidemment, dans le calcul de l'énergie totale, mais aussi dans l'opérateur qui permet d'obtenir la fonction d'onde. Lorsque cette contribution électrostatique est prise en compte, en plus des contraintes stériques évoquées au paragraphe précédent, on parle d'intégration électrostatique (EE, pour « electronic embedding » ou « electrostatic embedding » en anglais, la différence entre les deux provenant de la modification de l'opérateur effectif ou non). Enfin, il faut noter qu'à ce niveau de description, la distribution de charges de la partie MM n'est pas affectée par la perturbation qu'elle crée dans la partie QM. En d'autres termes, l'intégration électrostatique inclut une réponse QM à la prise en compte des interactions QM/MM, mais exclut une réponse MM.

Effets polarisants

Nous venons de voir que l'approche précédente n'autorise pas la partie MM à s'adapter (électrostatiquement) aux modifications électroniques que subit la partie QM lors du processus étudié. Pourtant, en toute rigueur, la distribution de charges de la partie QM doit en retour polariser la partie MM. Ce processus de polarisation/polarisation en retour doit être conduit jusqu'à convergence, ce qui allonge les temps de calcul. Pour pouvoir polariser la partie MM, il faut que celle-ci soit polarisable – La Palice n'aurait pas dit mieux. Ceci peut être réalisé soit avec des champs de forces spéciaux (AMOEBa, TCPEp, SIBFA, par exemple – voir l'article de I. Demachy et J.-P. Piquemal p. 37), soit avec un continuum polarisable représentant les électrons de la partie MM. Lorsque ce niveau d'intégration est atteint, on parle d'intégration polarisable (PE pour

« polarizable embedding » en anglais). Bien que le niveau PE soit certainement le plus réaliste, il n'est encore que très rarement utilisé en faveur du niveau EE. Ceci n'est pas forcément dû au léger surcoût calculatoire, mais plus à la façon dont les paramètres des champs de forces sont établis. En effet, la plupart des champs de forces définissent des charges atomiques partielles afin de reproduire les propriétés des phases condensées (liquide pour les solvants par exemple). De ce fait, les charges MM sont implicitement polarisées et le niveau EE est suffisant. Les rares exemples pour lesquels il est crucial d'effectuer les calculs au niveau PE sont les cas où le champ de forces est construit à partir de données relatives à la phase gazeuse et les cas où la partie QM est sujette à d'importantes variations électroniques, comme par exemple les réactions de Menshutkin (SN2 où l'état initial est neutre et l'état final est zwitterionique) ou les transitions entre états de structures électroniques bien différentes.

Mis à part quelques astuces algorithmiques, les effets décrits ci-dessus suffisent à discriminer les méthodes QM:MM. Les méthodes QM-MM possèdent quant à elles un niveau supplémentaire qui permet de les différencier : la jonction entre les fragments MM et QM. En effet, dans ces méthodes, des liaisons covalentes sont formellement coupées arbitrairement afin de définir la partie QM. Les atomes frontières n'ont donc pas toutes leurs valences saturées et cela entraîne des conséquences non négligeables sur la qualité de la fonction d'onde. Une autre conséquence de ces coupures est la possible variation de charge du système total. En effet, si la partie quantique possède nécessairement une charge électrique entière de par les charges élémentaires portées par les particules que sont les électrons et les noyaux, il faut que la somme des charges atomiques partielles de la partie MM vienne la compléter afin de reproduire la charge totale du système complet. Si cette condition n'est pas réalisée, les résultats de la modélisation peuvent être « jetés ». Enfin, il faut s'assurer que les deux parties QM et MM réagissent comme une seule et même entité, impliquant qu'elles restent connectées. Plusieurs astuces ont été proposées pour palier cette difficulté et nous les classons en trois catégories, schématisées dans la *figure 2*.

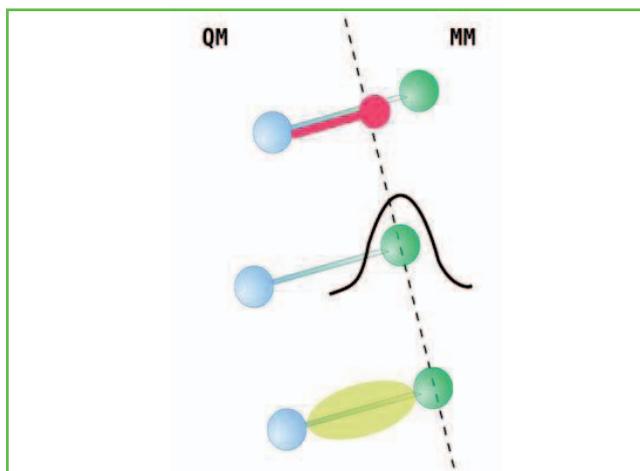


Figure 2 - Représentations schématiques de la frontière QM-MM entre un atome QM (en bleu) et un atome MM (en vert). En haut : atome de saturation (en rouge) ; au milieu : atome de connexion ; en bas : densité électronique gelée (se reporter au paragraphe « Jonctions QM-MM » pour plus de détails).

Jonctions QM-MM

Quel que soit le schéma de coupure envisagé, il faut que l'atome frontière quantique possède également des paramètres classiques pour les termes liés qui vont maintenir les deux fragments ensemble. La pratique la plus commune consiste à inclure des termes MM d'interaction entre atomes liés dès qu'un atome MM au moins est impliqué dans l'interaction. Cependant, cette pratique nécessite de définir une connectivité dans le sous-système quantique qui peut s'avérer incompatible avec le processus chimique étudié. Il est alors utile de maximiser la taille du sous-système QM pour que les termes liés entre atomes QM et MM gardent leur validité. Notons que cette extension est généralement limitée par des considérations de faisabilité informatique.

Atomes de saturation

Le moyen le plus simple d'aborder le problème est de saturer la valence libre de l'atome frontière quantique en insérant un atome monovalent supplémentaire placé entre les atomes frontières QM et MM (figure 2, en haut). Généralement, l'hydrogène est l'élément de choix. Les avantages d'une telle méthode résident principalement dans la facilité relative de sa mise en œuvre. Il faut cependant souligner que l'ajout d'atomes excédentaires entraîne des complications dans la gestion du nombre de degrés de liberté du système lors du calcul du gradient nécessaire pour les optimisations de géométrie ou les simulations de dynamique moléculaire. De plus, si la polarité d'une liaison simple C-C peut être plus ou moins correctement représentée par une liaison C-H, il n'en est pas de même pour des liaisons polaires C-O ou C-N par exemple. Des tentatives d'utilisation d'atomes d'halogène ou de groupements (CH₃ par exemple) ont été proposées afin de palier cette limitation sans toutefois déboucher sur une méthode générale. Enfin, il n'est pas possible de couper de manière satisfaisante une liaison multiple avec cette approche.

Atomes de connexion

La deuxième grande famille élimine le problème des degrés de liberté artificiels en supprimant les atomes additionnels. La partie quantique incorpore le deuxième atome de la liaison de séparation QM/MM qui devient un atome « quanto-classique », c'est-à-dire possédant à la fois les paramètres quantiques (fonctions de base, charge nucléaire, paramètres semi-empiriques) et classiques (paramètres du champ de forces) (figure 2, au milieu). Ceci ne peut être réalisé qu'à l'aide d'une intense paramétrisation de ces atomes de connexion. Cette méthode est facilement applicable au cas *ab initio* grâce à la méthodologie des pseudo-potentiels. Peu de types atomiques ont été à ce jour paramétrés de par la forte dépendance au niveau de théorie classique ou quantique utilisé, ce qui limite beaucoup les applications.

Densités électroniques gelées

Enfin, le troisième ensemble d'approches employées pour gérer le problème de la jonction QM-MM englobe les méthodes qui permettent de geler la densité électronique localisée sur la jonction. La densité électronique est généralement obtenue à l'aide d'orbitales (soit hybrides, soit

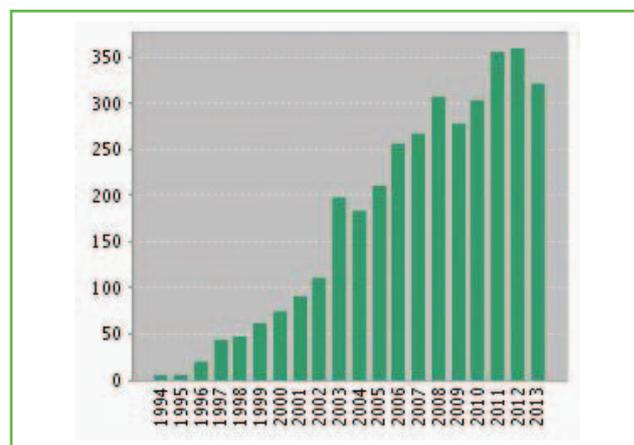


Figure 3 - Nombre d'articles dont un des mots-clés est « QM/MM » en fonction de l'année de publication. Source : Web of Knowledge.

de liaison strictement localisées) déterminées sur des petites molécules modèles qui possèdent la liaison en question (principe de transférabilité). Il est alors possible de couper n'importe quel type de liaison covalente localisable (P-O dans l'ADN par exemple), et même de placer la coupure sur la liaison peptidique, ce qui représente un avantage certain pour l'étude des protéines. L'universalité apparente de cette approche implique cependant une complexité au niveau théorique et algorithmique, qui reste heureusement invisible à l'utilisateur.

Exemple illustratif

Le nombre d'articles publiés dont tout ou partie de la méthodologie est basée sur l'utilisation d'une ou plusieurs techniques QM/MM n'a cessé de croître (figure 3), démontrant qu'un modèle associant des niveaux théoriques quantiques et classiques permet certainement de mettre en évidence le rôle joué par l'environnement sur les processus électroniques localisés. Pour illustrer la diversité de ces applications, nous avons choisi un exemple à la croisée de la biologie, de la physique et de la chimie.

Photoisomérisation du chromophore rétinale dans la rhodopsine

La rhodopsine est une protéine transmembranaire qui intervient dans la cascade d'événements impliqués dans le processus de la vision. Plus spécifiquement, cette protéine abrite dans une cavité le chromophore rétinale (figure 4), une base de Schiff protonée dans une conformation dénommée 11-*cis*.

L'absorption d'un photon de longueur d'onde $\lambda \approx 500$ nm entraîne une photoisomérisation du rétinale grâce à un processus non radiatif impliquant deux états électroniques de même symétrie de spin (intersection conique). Ce processus photochimique permet d'activer la rhodopsine, qui en retour initie un enchaînement de processus biochimiques. Sa vitesse (200 fs) et son rendement (2/3) sont tels qu'ils permettent d'affirmer qu'un seul photon suffit pour générer un signal visuel. Par ailleurs, la même réaction se produisant en milieu liquide (méthanol) est beaucoup plus lente et son rendement est largement inférieur. À l'évidence, l'environnement joue un rôle primordial dans l'efficacité de la photoisomérisation du rétinale (on peut également mentionner son rôle dans la

sélectivité de la liaison CC impliquée dans l'isomérisation). Une approche de type QM-MM est particulièrement adaptée, dès lors que l'hypothèse que l'énergie d'excitation reste localisée dans le chromophore. Initiée il y a une dizaine d'années par le groupe de M. Olivucci [4], la démarche méthodologique et son utilisation peuvent être résumées par les principaux points suivants :

- Coupure QM-MM entre le rétinol et la lysine par la méthode de l'atome de saturation. Paramétrisation du modèle (termes liés, van der Waals, charges MM à la frontière, exclusion du contre-ion de la partie QM, positionnement et modèle des molécules d'eau dans la cavité) pour un niveau de théorie CASPT2//CASSCF/Amber. Cette procédure permet de reproduire l'énergie d'excitation verticale de la rhodopsine avec une erreur inférieure à 5 kcal/mol.
- Exploration des surfaces d'énergie potentielle et détermination des points topologiques importants (intersection conique). La taille et la chiralité de la cavité « préparent » la photoisomérisation à l'aide de trois mécanismes : conformation du rétinol pré-twistée, distance chromophore-contre-ion optimale, orientation du rétinol par rapport aux acides aminés de la protéine. De plus, la réserve énergétique, calculée comme la différence d'énergie entre l'état initial du système et le premier intermédiaire stable (batho-rhodopsine), est estimée à 20 kcal/mol. Cette dernière sert à activer la prochaine étape du processus de la vision.
- Exploration dynamique de l'état excité : analyse de trajectoires de quelques centaines de fs. Le rétinol s'accommode de la taille réduite de la cavité grâce à un mécanisme de photoisomérisation qui s'apparente à un mouvement de pédale de bicyclette. La région d'intersection conique permettant le retour à l'état électronique fondamental est accédée après 100 fs en moyenne.

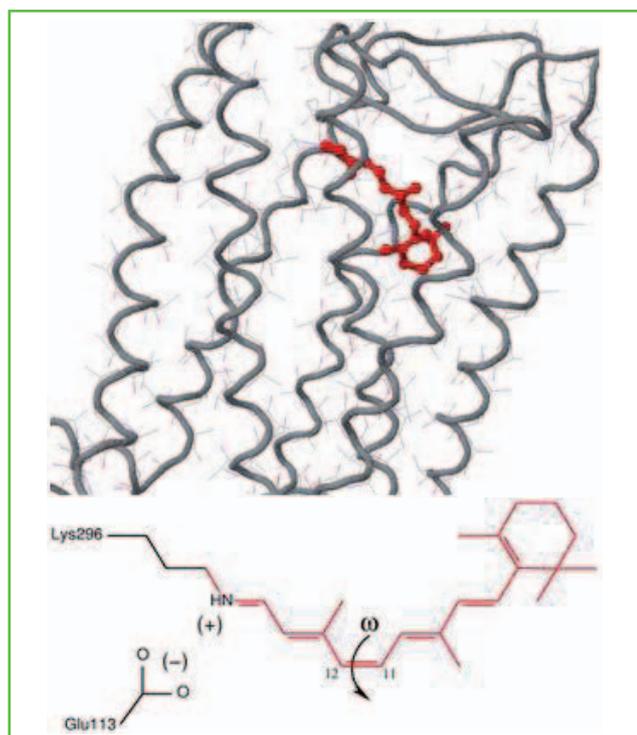


Figure 4 - Représentation schématique de la rhodopsine (en haut) et de son chromophore (en bas), le rétinol ; ω désigne le principal angle de torsion qui varie au cours de la réaction de photoisomérisation.

- L'efficacité de la vision est altérée par des signaux parasites, interprétés comme des isomérisations thermiques et non photochimiques du chromophore. Ces réactions peuvent suivre deux chemins caractérisés par des états de transition dont les propriétés électroniques et structurales sont différentes. Les calculs QM/MM ont montré que la barrière énergétique la plus faible correspond à l'état de transition dont la structure électronique est similaire à celle de l'état excité, en lieu direct avec la proximité de l'intersection conique.

D'autres points ont été (caractérisation de l'espace de branchement, effets de mutations *in silico*, comparaison de plusieurs protéines de la famille des rhodopsines...) et sont encore à l'étude. En particulier, les mécanismes responsables de l'efficacité de la photoisomérisation ne sont pas complètement élucidés car ils nécessitent des traitements statistiques impliquant l'obtention de centaines de trajectoires QM-MM, très coûteuses en temps et en ressources informatiques. Nul doute que l'avènement des dernières générations de calculateurs haute performance et les récentes avancées méthodologiques permettront de réaliser prochainement ces simulations.

Conclusion

Les méthodes QM/MM ne sont pas et ne parviendront certainement jamais à l'état de boîte noire : il ne suffit pas « d'appuyer sur le bouton » ! S'il est facile de coupler par la pensée une méthode QM et un champ de forces MM, le nombre de paramètres sur lequel repose ce couplage est tel qu'il est nécessaire d'acquérir une certaine expertise dans ces deux sous-disciplines de la chimie théorique que sont la chimie quantique et la modélisation moléculaire. De fait, l'intérêt pour ces approches QM/MM implique une interdisciplinarité qui rend l'utilisation de ces méthodes si enrichissante ! Chaque calcul doit faire l'objet de nombreuses vérifications, comme par exemple la charge électrique totale évoquée plus haut. D'autre part, il ne faut pas oublier que ces méthodes ont toutes la même limitation, celle de ne pas prendre en compte le transfert de charge entre les parties QM et MM. La définition de la partie QM est donc elle aussi primordiale. Enfin, ces méthodes reposent sur l'hypothèse que les phénomènes électroniques sont localisés et ne peuvent par conséquent pas être appliqués aux conducteurs électriques (nanotubes de carbone par exemple). Cependant, elles sont aujourd'hui très largement employées dans la communauté pour traiter des problèmes de réactivité en chimie de coordination, en biochimie, en chimie en solution, en chimie sur des surfaces, mais aussi pour décrire la photophysique et la photochimie de macromolécules comme la rhodopsine ou les protéines fluorescentes. Les champs d'applications sont divers et variés et les horizons vont encore s'élargir avec l'émergence de méthodes QM/MM adaptatives pour lesquelles la constitution de la partie QM évolue avec la dynamique du système. Mais ceci est une autre histoire...

Références

- [1] Warshel A., Levitt M., Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme, *J. Mol. Biol.*, **1976**, 103, p. 227.
- [2] Assfeld X., Rivail J.-L., Quantum chemical computations on parts of large molecules: The *ab initio* local self consistent field method, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 263, p. 100.
- [3] Assfeld X., De la modélisation vers la simulation: le prix Nobel de chimie 2013, *L'Act. Chim.*, **2013**, 380, p. 6.

- [4] Andruniow T. *et al.*, Structure, initial excited-state relaxation, and energy storage of rhodopsin resolved at the multiconfigurational perturbation theory level, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, p. 17908 ; Schapiro I. *et al.*, The ultrafast photoisomerizations of rhodopsin and bathorhodopsin are modulated by bond length alternation and HOOP driven electronic effects, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 3354 ; Gozem S. *et al.*, The molecular mechanism of thermal noise in rod photoreceptors, *Science*, **2012**, *337*, p. 1225.

Pour en savoir plus

- Combined QM/MM calculations in chemistry and biochemistry, M.-F. Ruiz-Lopez (ed), *Theochem*, Special issue, **2003**, 632.
- Theoretical treatment of large molecular systems, X. Assfeld, J.-L. Rivail (eds), *Theochem*, Special issue, **2009**, 898.



N. Ferré

Nicolas Ferré

est professeur à l'Institut de Chimie Radicalaire, Aix-Marseille Université*.

Xavier Assfeld

est professeur au laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Université de Lorraine**.



X. Assfeld

* Institut de Chimie radicalaire (UMR 7273 CNRS), Équipe Chimie théorique, Aix-Marseille Université, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriel : nicolas.ferre@univ-amu.fr

** Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (UMR 7565 CNRS), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
Courriel : xavier.assfeld@univ-lorraine.fr

Enfin!

Un spectromètre de masse destiné au chimiste
L'expression CMS
(Compact Mass Spec)

Advion

20 ans d'expérience en spectrométrie de masse

www.expressioncms.com
info@advion.com

Simple et multitâche

- ✓ **Suivi de réactions**
Identification directe des spots CCM en 30 secondes
- ✓ **Identification de composés**
Identification rapide du composé en moins de 30 secondes par FIA/CMS
- ✓ **Purification de produits**
Purification par masse à partir de l'analyse SFC, Flash ou LCPrep
- ✓ **Identification d'impuretés**
Sensibilité LC/MS sur tout système U(H)PLC

peu onéreux à l'usage

Compact
Rapide
Simple
& Abordable!

La modélisation des vibrations des molécules

Enjeux et applications

Céline Léonard, Philippe Carbonnière, Vincent Boudon, Tony Gabard et Dahbia Talbi

Résumé La connaissance des vibrations d'une molécule permet de l'identifier de façon univoque et d'observer indirectement les modifications de son comportement selon le milieu dans lequel elle se trouve. Le spectre vibrationnel d'une molécule peut donc être vu comme sa carte d'identité ; il permet d'identifier la présence d'une espèce chimique grâce à la lumière infrarouge (IR) qu'elle émet ou qu'elle absorbe. Cet article présente brièvement les modèles théoriques permettant de reproduire la vibration des molécules à partir du concept de l'oscillateur harmonique. En se basant sur des exemples issus de la recherche fondamentale, il est montré que l'accroissement des puissances de calcul rend possible l'utilisation de modèles de plus en plus élaborés, mais aussi la prise en compte d'un nombre d'atomes toujours plus grand dans les simulations, et permet ainsi l'étude de systèmes moléculaires de plus en plus complexes. L'importance de modéliser les vibrations moléculaires est mise en évidence *via* des illustrations liées à l'astrophysique. Par exemple, la modélisation du spectre IR du méthane permet de connaître une partie de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan.

Mots-clés Spectroscopie IR, vibration moléculaire, théorie quantique, modélisation et simulation, astrophysique.

Abstract Modeling of the molecular vibrations: issues and applications
Knowledge of the molecular vibration allows to identify a molecule uniquely and indirectly to observe changes in its behavior according to its environment. The vibrational spectrum of a molecule can be seen as an identity card which allows identifying the presence of a chemical species by the infrared (IR) light it emits or absorbs. This article briefly presents the theoretical models to reproduce the vibration of molecules from the concept of the harmonic oscillator. Based on examples from theoretical research, it is shown that the increase in computing power makes possible the use of models more elaborate, but also taking into account an increasing number of atoms in the simulations, and allows the study of molecular systems increasingly complex. The importance to model the molecular vibrations is emphasized by examples related to astrophysics such as the modeling of the IR spectrum of methane that solves part of the physical chemistry of Titan's atmosphere.

Keywords IR spectroscopy, molecular vibration, quantum theory, modeling and simulation, astrophysics.

La connaissance des mouvements de vibration des molécules est fondamentale. Elle est la base de la spectroscopie infrarouge qui est une méthode courante d'analyse et de détection : le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformation d'angles, élongation de liaisons chimiques) qui sont caractéristiques de la molécule étudiée et révélateurs de sa présence. Cette technique est largement répandue dans toute activité économique faisant appel à la chimie analytique. Elle est utilisée dans le contrôle qualité des matières premières, des produits finis et des processus de leurs élaborations par réaction chimique. Ainsi elle permet, par exemple, d'apprécier la pureté d'un médicament, la qualité d'une fibre polymère ou d'un produit agroalimentaire. Elle est également utilisée pour le contrôle qualité de notre milieu, comme par exemple le dosage chimique de polluants dans l'eau, l'air ou les sols. Par extension, cette technique aide à surveiller l'évolution du climat sur Terre par l'analyse de la composition de roches et sédiments, la mesure de la composition chimique de notre atmosphère, l'évaluation de la concentration des gaz à effet

de serre. Au-delà de notre biosphère, cette approche permet l'identification d'espèces dans l'espace interstellaire et dans les atmosphères planétaires, abondant ainsi le corpus d'indices qui conduit à retracer, toujours plus précisément, l'histoire de la formation de l'Univers et de la vie.

L'interprétation d'un spectre vibrationnel expérimental n'est cependant pas triviale en raison du nombre important de signaux dont la position et l'intensité attendues peuvent être sensiblement affectées par des facteurs propres au système moléculaire d'étude⁽¹⁾ et par l'effet de son environnement (le solvant par exemple). À l'aide du développement combiné des descriptions mathématiques du phénomène de vibration moléculaire et de la technologie informatique, le chimiste théoricien peut fournir des résultats théoriques à l'expérimentateur. Il peut ainsi apporter une justification théorique à une interprétation et aider à l'identification d'une espèce chimique en prévoyant la totalité d'un spectre ou d'une région spectrale.

Si des résultats extrêmement précis (soit un écart inférieur à 10 cm^{-1} par rapport aux données expérimentales)

peuvent être obtenus pour de petits systèmes moléculaires (3-4 atomes), la gestion des données colossales qu'implique le traitement de plus gros systèmes (10-20 atomes) brise *a priori* toute tentative de traitement fiable. Dans ce contexte, l'objectif se résume à rechercher, produire ou améliorer les modèles descriptifs et les algorithmes de programmation pour tenter de modéliser des systèmes plus gros avec la même précision que des molécules de petite taille.

Le but de cet article est de définir les vibrations des molécules, de donner un bref aperçu des modèles théoriques qui permettent de traiter la vibration des molécules sans entrer dans les détails mathématiques et de présenter quelques exemples d'application pour démontrer l'efficacité de ces méthodes sur des systèmes de taille réduite. En particulier, nous allons illustrer ce que la modélisation théorique des vibrations moléculaires permet d'apporter dans le domaine de l'astrophysique. À titre d'exemples, nous nous intéresserons à la modélisation du spectre d'absorption du méthane de l'infrarouge au visible, dont la connaissance la plus précise possible est essentielle pour l'étude de la physico-chimie de certaines atmosphères planétaires telles que celle de Titan. Puis nous montrerons que, même avec les modèles les plus simples, les calculs théoriques ont permis de confirmer la présence dans l'espace interstellaire de systèmes de plus grande taille tels que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAH).

Modes de vibration

Dans le cas de molécules possédant N atomes, il existe $3N - 6$ modes de vibration possibles. En effet, les $3N$ degrés de liberté se réduisent de trois degrés pour la translation du centre de masse et de trois degrés pour la rotation d'ensemble pour les molécules non linéaires (deux pour les molécules linéaires). Ces $3N - 6$ degrés de liberté se décomposent en vibrations propres à la molécule appelées modes de vibration. Un mode de vibration correspond à une déformation de la molécule selon des directions privilégiées liées à sa symétrie et avec des amplitudes dépendant des masses des atomes. Ces modes de vibration peuvent être regroupés en plusieurs catégories telles que l'élongation, le pliage, la torsion, et le pliage hors du plan (voir *figure 1*). Chacun est associé à une énergie donnée qui fera partie de la signature spectroscopique de la molécule. On rappelle que la spectroscopie consiste en l'échange d'énergie entre une espèce chimique et un rayonnement lumineux *via* une transition. Les modes d'élongation sont en général les modes associés aux transitions les plus énergétiques ($1\ 500 - 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$), alors que les modes de déformation angulaire sont classés dans le groupe des « empreintes digitales » et apparaissent à des énergies plus faibles ($50 - 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$).

Oscillateur harmonique : modèles classique et quantique

D'un point de vue classique, la vibration d'une liaison moléculaire AB, de longueur au repos R_0 , a comme analogie le mouvement oscillatoire harmonique d'une masse μ attachée à un ressort sans frottement, où μ correspond alors à la masse réduite des atomes A et B de la liaison en question. Les énergies cinétique et potentielle de ce système oscillant peuvent varier continuellement entre 0 et E_i , l'énergie initiale de l'ensemble. L'évolution temporelle de la position de la masse liée à l'élongation du ressort peut être déterminée exactement par les lois de Newton de la mécanique classique. La trajectoire est liée à la fréquence d'oscillation ω , où $\omega = \sqrt{k/\mu}$ et k est la constante de raideur du ressort. Sans force extérieure, ce mouvement oscillatoire se perpétue infiniment.

Dans la réalité, l'évolution temporelle de la longueur de la liaison d'une molécule ne peut pas être connue exactement. En effet, la relation d'Heisenberg qui s'applique à tout système physique de taille inférieure au nanomètre, impose que lorsque l'énergie de vibration d'une liaison est connue précisément, il n'est pas possible de connaître la longueur de la liaison avec la même précision. Il est donc nécessaire de passer au modèle quantique. Dans ce cadre, l'énergie de vibration est discrète et est associée au nombre quantique v . Le modèle le plus simple de la vibration d'une liaison quantique est appelé modèle harmonique et a une analogie directe avec le modèle classique décrit ci-dessus. La vibration de la liaison est caractérisée par sa fréquence dite « harmonique », ω , où comme précédemment, ω dépend de la force de la liaison et de la masse réduite μ . L'énergie de vibration est alors donnée par :

$$E_v = \hbar\omega (v + 1/2)$$

Cette énergie étant exacte, la longueur de la liaison ne peut alors pas être connue précisément. Seule la densité de probabilité de longueur peut être accessible par la théorie quantique. Dans la limite des hautes énergies de vibration seulement, la vibration de la liaison devient classique. Dans la suite, l'énergie de vibration pourra également être associée au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}), où $\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$.

Pour un système polyatomique comprenant $3N - 6$ modes de vibration, l'énergie d'un état vibrationnel est donc donnée par l'expression :

$$\sum_{i=1}^{3N-6} E_{v_i} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hbar \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

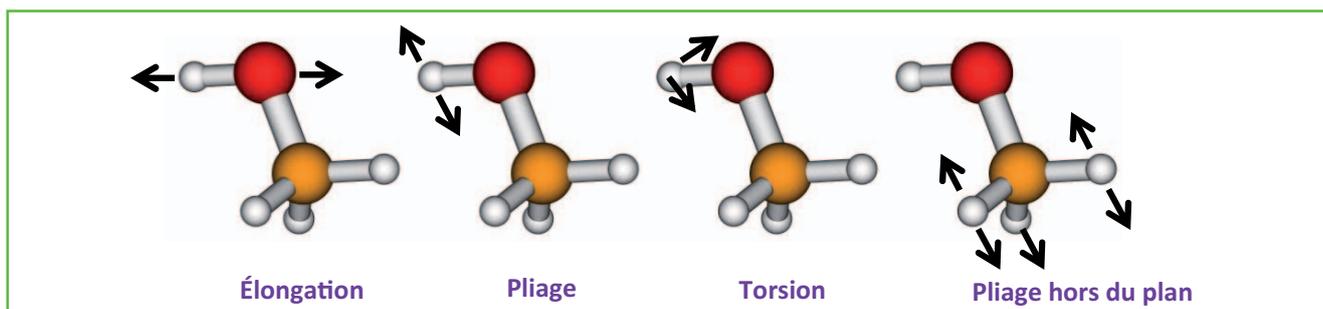


Figure 1 - Sélection de modes de vibration simplifiés pour la molécule de méthanol.

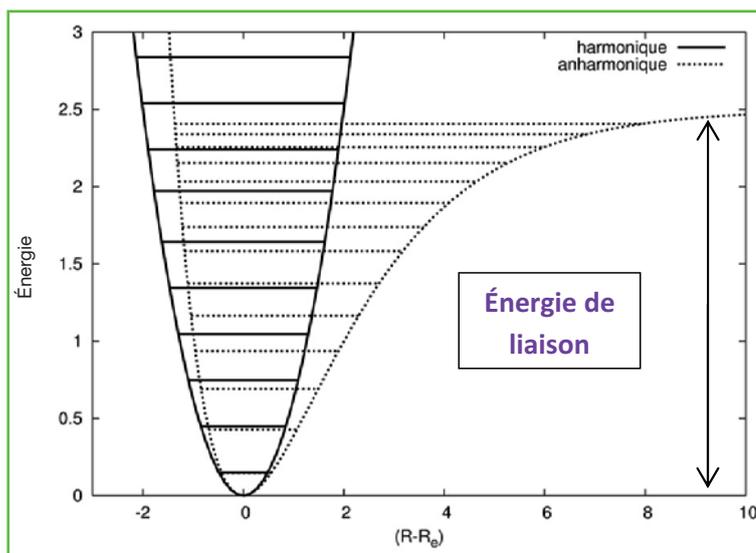


Figure 2 - Potentiels harmonique ($\frac{1}{2}k(R - R_0)^2$) et anharmonique (Morse).

Anharmonicité

Les liaisons moléculaires ne sont pourtant pas infiniment étirables et finissent par se casser. La figure 2 présente les énergies potentielles harmonique et anharmonique d'une liaison chimique : dans le premier cas, la liaison ne peut pas casser et peut s'étirer infiniment ; dans le second, la liaison se casse pour un étirement suffisamment grand à partir duquel l'énergie potentielle de la liaison devient constante. On parle alors de limite de dissociation et l'énergie d'une liaison correspond à la différence d'énergie entre le minimum et la limite de dissociation de l'énergie potentielle. Ces courbes d'énergies potentielles résultent des interactions électrostatiques attractives et répulsives des électrons et des noyaux, ainsi que de l'énergie cinétique des électrons de la molécule. Elles peuvent être obtenues par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dite « électronique » dans l'approximation de Born-Oppenheimer [1] (voir l'article de Leininger et Toulouse p. 13).

La rupture des liaisons ainsi que les mouvements de grandes amplitudes pouvant être présents dans les systèmes étendus sont à l'origine des différences entre les vibrations réelles des molécules et le modèle harmonique : on parle alors d'anharmonicité. Cet écart à l'harmonicité se traduit par le fait que les niveaux d'énergie vibrationnelle ne sont plus équidistants de $\hbar\omega$, mais se resserrent quand on monte en énergie et d'autant plus que l'on se rapproche de la limite de dissociation. Pour certains modes de vibration, en particulier les mouvements de grande amplitude comme la torsion ou l'échange de proton dans une liaison hydrogène, l'effet de l'anharmonicité est inverse et les niveaux s'écartent à mesure que l'on monte en énergie.

Ces effets anharmoniques, plus le fait qu'il puisse exister des couplages entre les modes de vibration, des dégénérescences accidentelles, appelées résonances, entre des niveaux de vibration associés à des excitations de modes différents (l'une des résonances les plus connues se retrouve par exemple dans la molécule CO_2 où le mode d'élongation symétrique possède à peu près la même énergie que l'excitation double du mode de pliage), ou bien des couplages entre les vibrations et les autres degrés de liberté de la molécule,

imposent d'aller au-delà du modèle harmonique pour décrire correctement les vibrations moléculaires.

Rappelons que l'énergie d'une transition induite par un rayonnement électromagnétique est donnée par la différence entre l'énergie de l'état quantique final du système et l'énergie de son état initial dans lequel le système se trouve avant d'être perturbé par ce rayonnement. Dans le formalisme harmonique, seules les intensités des transitions dites fondamentales ($E_{v_i=1} - E_{v_i=0}$) peuvent être calculées, contrairement aux intensités des bandes dites harmoniques ($E_{v_i=n} - E_{v_i=0}$) ou des bandes dites de combinaisons ($E_{v_i=n, v_j=n'} - E_{v_i=0, v_j=0}$).

Des informations plus complètes pourront être trouvées dans la référence [2].

Évolutions des modèles théoriques

Le modèle harmonique ne nécessite que la connaissance de la dérivée seconde du potentiel d'interaction entre les noyaux, c'est-à-dire k dans les notations présentes. Cette dérivée seconde peut être obtenue à partir de calculs *ab initio* des potentiels (voir l'article de Leininger et Toulouse p. 13 et celui d'Adamo *et coll.* p. 22). Mais pour inclure les effets mentionnés ci-dessus, il est nécessaire d'utiliser des modèles théoriques plus élaborés pour décrire les vibrations mais aussi les potentiels ; on parle alors de surfaces d'énergie potentielle.

L'opérateur hamiltonien associé aux déplacements des noyaux utilisé majoritairement aujourd'hui est dit « de Watson ». Il repose sur l'utilisation des coordonnées normales qui sont définies par rapport aux modes normaux de vibration. Son expression résulte d'une évolution débutant par les travaux d'Eckart [3] qui a établi en 1935 les règles permettant de séparer au maximum les vibrations des mouvements de rotation et de translation. Bien que la rotation et la vibration ne puissent être formellement découplées, les conditions d'Eckart permettent de minimiser leurs couplages. Par la suite, Watson [4] a mis au point l'hamiltonien pour la vibration couplée à la rotation d'ensemble par des termes de type Coriolis [5].

Deux approches de résolution de l'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux utilisant l'hamiltonien de Watson existent : les méthodes perturbatives et variationnelles. La méthode perturbative est basée sur l'idée que le modèle harmonique reproduit correctement les énergies de vibration et seules de petites corrections sont nécessaires pour atteindre un niveau de précision élevé. Ces corrections peuvent s'obtenir en analysant la différence entre l'hamiltonien harmonique et l'hamiltonien de Watson [5]. Dans la méthode variationnelle, on considère par contre que le modèle harmonique doit être fortement amélioré, à cause de forts couplages entre les vibrations, entre la vibration et la rotation, de fortes anharmonicités, etc. Pour ce faire, l'opérateur de Watson est représenté sous forme d'une matrice en utilisant des fonctions de base qui sont la plupart du temps des fonctions propres de l'oscillateur harmonique.

Le traitement anharmonique perturbatif corrige généralement de 5 à 10 % les valeurs des fréquences harmoniques et permet également d'obtenir des intensités pour des bandes harmoniques et des combinaisons comme l'illustre la figure 3 qui représente les spectres infrarouges théoriques

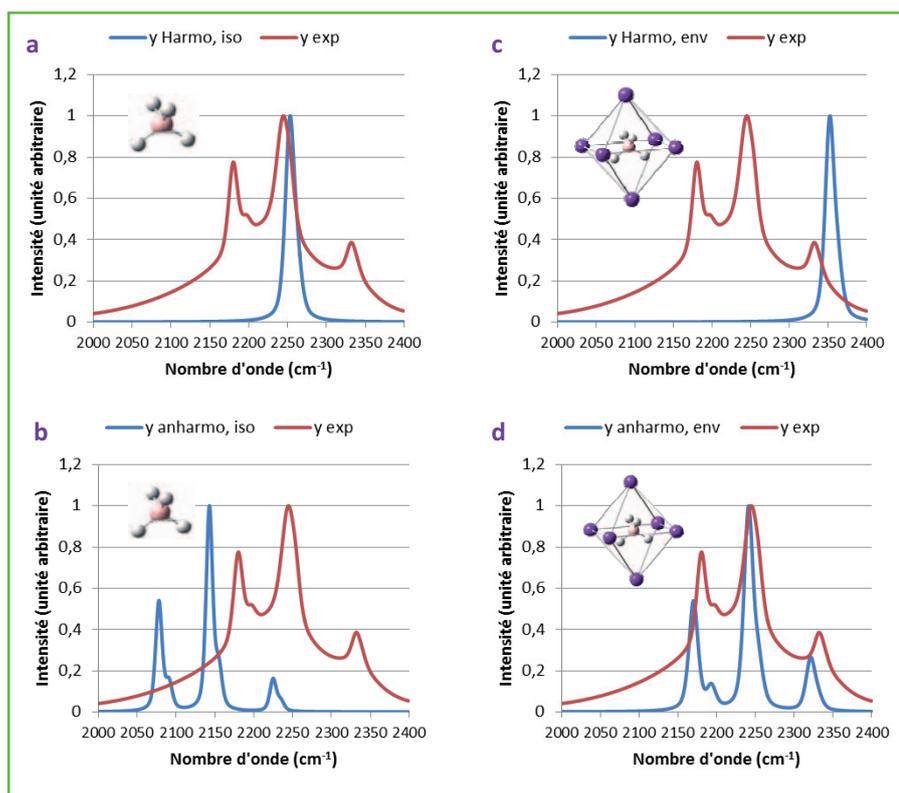


Figure 3 - Spectres d'absorption infrarouge théoriques (tracés bleus) de la molécule de tétrahydroroborate (III), BH_4^- (élément de stockage de l'hydrogène) dans son environnement cristallin de césium (en cm^{-1}).

(a et b) Spectres harmonique et anharmonique de la molécule isolée. Les calculs harmoniques permettent de déterminer la bande correspondant à l'excitation simple du mode d'élongation asymétrique des liaisons BH dans cette gamme de nombre d'onde, mais ne permettent pas d'obtenir les deux bandes de combinaison pourtant observées expérimentalement (c et d). Spectres harmonique et anharmonique de la molécule dans son environnement. Les trois bandes calculées correspondent à des excitations harmoniques et de combinaison des modes de pliages en plus de l'excitation simple du mode d'élongation asymétrique des liaisons BH. Le tracé rouge correspond au spectre expérimental.

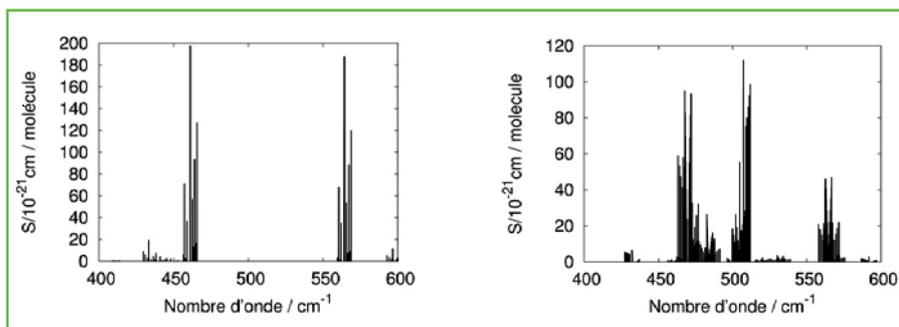


Figure 4 - Spectres d'absorption de la molécule CO_2^+ à 298,15 K correspondant aux premières excitations du mode de pliage.

Le spectre de gauche a été obtenu en utilisant l'approximation harmonique tandis que celui de droite est issu d'un traitement théorique incluant tous les couplages possibles entre les différents degrés de liberté.

de la molécule d'hydruure de bore dans les deux formalismes. Notons que les hamiltoniens vibrationnels peuvent être affinés en tenant compte de l'environnement des systèmes moléculaires qui modifient sensiblement leur signature vibrationnelle, comme l'illustre également la figure 3.

Ces hamiltoniens peuvent également être complétés pour prendre en compte des couplages éventuels avec le mouvement des électrons afin d'accroître la précision des calculs pour la vibration des noyaux. Par exemple, la figure 4 illustre les différences qui peuvent être observées entre l'utilisation du modèle harmonique et le traitement le plus précis pouvant être mené aujourd'hui pour la molécule CO_2^+ . Ce

calcul a été identifié à l'aide de son spectre de rotation-vibration dans l'atmosphère martienne composée à plus de 90 % de CO_2 [6]. Non seulement les positions des bandes liées aux énergies de vibration de la molécule, mais également leurs intensités sont très différentes selon le type de traitement théorique employé. Il faut également noter le nombre beaucoup plus important de bandes dans le cas du traitement précis qui est dû à la prise en compte de tous les degrés de liberté. Un nombre très important de niveaux d'énergie quantifiés est obtenu en fin de traitement, alors que ces niveaux restent dégénérés dans le modèle harmonique.

L'évolution des technologies numériques et des puissances de calcul ont également permis l'utilisation de ces méthodologies plus précises, mais aussi le fait de pouvoir étudier des systèmes moléculaires de plus en plus grands. À ce propos, la figure 5 illustre l'évolution du temps de calcul nécessaire à la détermination théorique d'un spectre vibrationnel en fonction des années et du nombre d'atomes présents dans la molécule, dans le cadre du traitement harmonique (a) et du traitement anharmonique perturbatif (b). Les tendances reportées sont qualitatives car elles dépendent de nombreux paramètres liés à la fois à la capacité de l'ordinateur utilisé et aux modèles théoriques considérés au cours des différentes étapes du traitement du problème vibrationnel. La valeur 1, qui correspond au traitement d'une molécule à cinq atomes dans l'hypothèse harmonique, est une valeur de référence ; à ce jour, elle est de l'ordre de la minute⁽²⁾. Cette figure montre par exemple que le coût

calculatoire pour un système à vingt atomes, comparativement à un système à cinq atomes, est mille fois plus grand dans le cadre de l'approximation harmonique et près de dix mille fois plus grand dans le formalisme anharmonique. Elle rend compte également du fait qu'un tel calcul était un million de fois plus coûteux (donc raisonnablement non réalisable) en 1980. Il est à noter que depuis 2005, les supercalculateurs ne sont plus composés de processeurs dédiés, mais d'un ensemble de processeurs juxtaposés appelés « cœurs » effectuant tous une part de l'ensemble des opérations nécessaires à la réalisation d'un calcul. Si depuis cette date,

la puissance des processeurs a cessé de croître aussi fortement, les vitesses de calcul sont très grandement améliorées par le nombre de cœurs susceptibles d'être conjointement mobilisés (typiquement de quatre à plusieurs milliers) pour la mise en œuvre d'une telle opération.

Applications astrophysiques

Le spectre vibrationnel d'une molécule peut être vu comme la carte d'identité de celle-ci et il peut donc permettre de détecter, voire de quantifier des espèces chimiques dans des environnements distants, comme nous

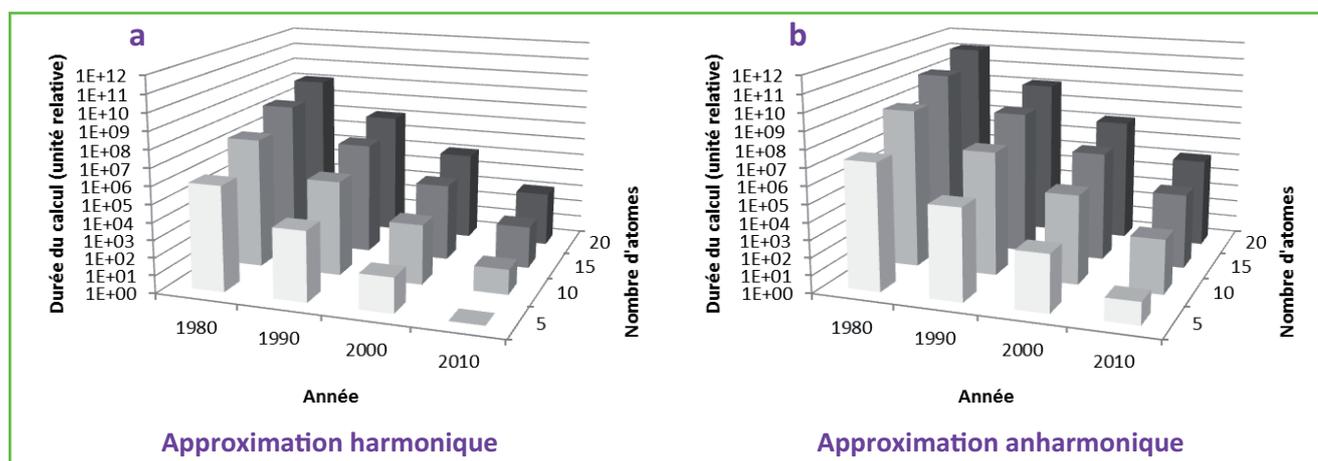


Figure 5 - Évolution relative du temps de calcul d'un spectre de vibration en fonction des années et du nombre d'atomes dans le cadre de l'approximation harmonique (a) et anharmonique (b).

L'unité de référence est le coût calculatoire d'une étude harmonique en 2010 pour un système à cinq atomes (de l'ordre de la minute⁽²⁾).

l'avons déjà montré brièvement pour CO_2^+ . Illustrons ceci plus en détail par l'exemple du méthane (CH_4), l'hydrocarbure saturé le plus simple. Sur Terre, il s'agit du second gaz à effet de serre d'origine anthropogénique après le CO_2 . Le méthane est également présent dans de nombreuses atmosphères extraterrestres : les planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune), certains de leurs satellites, Pluton et, plus loin, les naines brunes et même les exoplanètes dont on commence à avoir, pour certaines, des données spectroscopiques.

Intéressons-nous à Titan, la plus grosse lune de Saturne, dont l'atmosphère d'azote contient une quantité importante de méthane, donnant lieu à une chimie organique complexe. Celle-ci est étudiée depuis la Terre par les grands télescopes, mais aussi et surtout, depuis 2004, par la mission américano-européenne Cassini-Huygens [7].

La molécule CH_4 possède quatre nombres d'onde caractéristiques des modes normaux de vibration qui se trouvent présenter entre eux un rapport approché simple : les deux modes d'élongation ont des nombres d'onde proches qui sont à peu près le double de ceux des deux modes de pliage. Ceci a pour conséquence que les niveaux de vibration (bandes fondamentales, harmoniques et de combinaison) se regroupent en « paquets » appelés polyades, régulièrement espacés, ainsi que l'illustre la figure 6. De plus, la haute symétrie de cette molécule tétraédrique fait qu'il existe de nombreuses dégénérescences, qui se retrouvent partiellement levées par des interactions anharmoniques complexes, menant à un nombre rapidement croissant de sous-niveaux de vibration pour les polyades de plus en plus élevées en énergie. Le spectre d'absorption du méthane est donc constitué d'une série de bandes larges, correspondant à ces polyades [8].

L'intensité d'absorption décroît très rapidement lorsque l'on atteint des polyades de plus en plus élevées. Typiquement, dans l'atmosphère terrestre, le spectre est observé jusqu'à la 4^e polyade (pour moins de 2 ppm en concentration). Cependant, dans des atmosphères très denses telles que celles de Saturne ou de Titan, contenant quelques pourcents de méthane, le spectre d'absorption de cette molécule domine totalement, et ce jusqu'à des polyades très excitées qui peuvent être totalement saturées (voir sur la gauche de la figure 6 un spectre de Titan enregistré par la sonde Huygens). Comprendre en détail la physico-chimie de l'atmosphère de Titan nécessite donc une connaissance et une modélisation approfondies du spectre du méthane. Ceci peut en effet permettre à la fois de mesurer la quantité de méthane présente, mais aussi de « retirer » le méthane des spectres observés afin i) d'identifier les autres molécules organiques présentes en faible concentration [9] et ii) d'obtenir un spectre fiable de la surface de Titan vue à travers son atmosphère et d'en déterminer ainsi la nature [10].

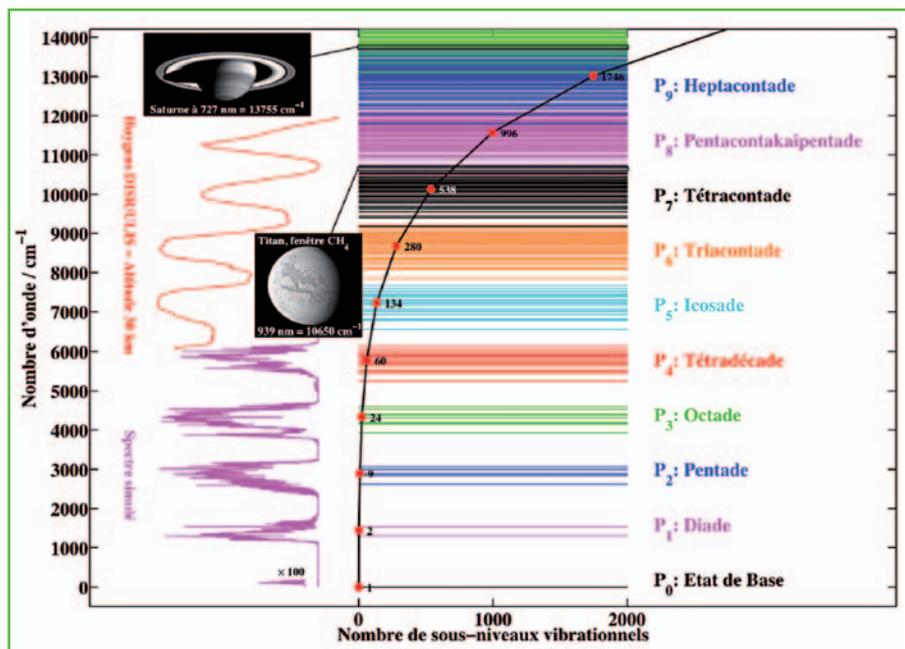


Figure 6 - La complexité du spectre du méthane.

Les traits horizontaux au centre représentent les niveaux d'énergie de vibration. La courbe noire donne le nombre de niveaux vibrationnels en fonction du nombre d'onde. Sur la gauche, différentes régions spectrales sont illustrées par des images et des spectres. Les noms à droite correspondent aux différentes bandes d'absorption ou « polyades » (Images JPL PIA05381 et PIA06220 - © NASA/JPL/Space Science Institute).

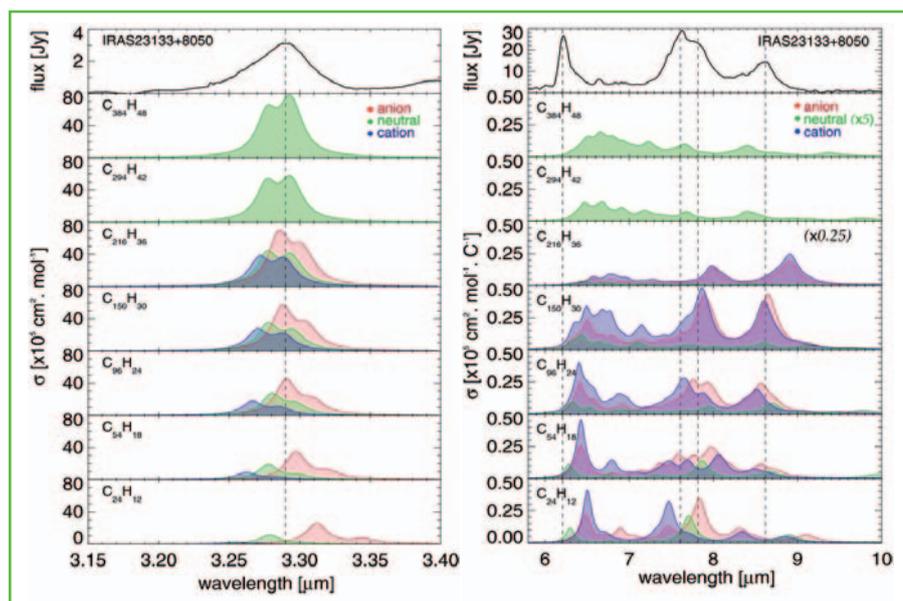


Figure 7 - Cette figure est extraite d'une étude de chimie théorique [14] ayant pour but d'attribuer des spectres astrophysiques (panneaux supérieurs) à une famille de PAH.

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire d'étudier expérimentalement, en laboratoire, les positions, mais aussi les intensités des raies de rotation-vibration à partir de spectres à haute résolution, puis de les modéliser. Un autre point important pour le cas d'atmosphères où le méthane est mélangé à une autre espèce dominante, est le problème des profils spectraux [11].

Différents groupes étudient cette molécule depuis de nombreuses années, tant du point de vue expérimental (par exemple, mesures de raies d'absorption très faibles dans les états très excités à Grenoble) [12] que théorique (Dijon, Reims...) [2]. Il reste encore de nombreux efforts à réaliser, les modèles étant encore loin de répondre aux besoins des astronomes. Les polyades élevées observées dans l'atmosphère de Titan, de par leur très grand nombre de niveaux en interaction, sont en effet extrêmement complexes à analyser.

La situation est d'ailleurs encore plus complexe dans le cas des objets astrophysiques « chauds », tels que les exoplanètes géantes ou encore les atmosphères stellaires pour lesquels des niveaux d'énergie encore plus excités sont peuplés. Prenons le cas des atmosphères stellaires, leur modélisation requiert des bases de données spectroscopiques de haute qualité sur une large gamme de températures (jusqu'à 3 000 K). Si la molécule d'eau a bénéficié de l'apport de la chimie quantique et de la spectroscopie théorique pour compléter les listes de raies existantes pour les hautes températures [13], de gros défis restent à relever sur d'autres molécules comme l'acétylène qui trace les atmosphères d'étoiles dites carbonées et pour laquelle de nombreuses bandes chaudes ne sont pas prises en compte dans les modélisations astrophysiques car elles sont inconnues même expérimentalement.

D'autres problèmes sont posés aux théoriciens de la vibration moléculaire pour aider à l'observation astrophysique. Prenons le cas des PAH (hydrocarbures polycycliques aromatiques), qui sont proposés comme étant à l'origine des bandes d'émission infrarouge observées à 3,3, 6,2, 7,7, 8,6 et 11,3 μm . Cette identification a été rendue possible par comparaison des spectres observés avec des spectres mesurés mais surtout calculés (la figure 7 est un exemple du type de calcul entrepris), pour l'essentiel dans le cadre de

l'approximation harmonique. Dans les années à venir, un des objectifs observationnels va être l'identification de PAH individuels et l'observatoire spatial Herschel (HSO) va être un outil privilégié pour rechercher les modes de pliage du squelette carboné des PAH ; encore faudra-t-il pouvoir les attribuer. Or les conditions extrêmes des milieux d'où ces bandes sont émises (vide quasi total et températures très basses) et la nature des PAH qui les émettent (neutres, chargés positivement ou négativement) rendent très difficile l'obtention de spectres infrarouges en laboratoire, à comparer avec les observations. La théorie se retrouve être la seule alternative, même si la taille importante des systèmes en jeu pose un réel défi au calcul très précis des fréquences et des intensités de ces modes mous, connus pour être très anharmoniques.

Les exemples précédents, sans être exhaustifs, illustrent combien la spectroscopie spatiale peut être source de stimulation pour des développements de la spectroscopie théorique. Nous avons abordé ici le cas de la spectroscopie infrarouge, mais les mêmes défis se posent pour les spectroscopies millimétrique et UV-visible.

Conclusion

La modélisation des vibrations des molécules est un outil complètement complémentaire des techniques expérimentales. Son but est de faciliter les interprétations des résultats observés, mais également de prédire des informations nouvelles sur les molécules. Cette approche est basée sur l'utilisation d'outils informatiques et théoriques en perpétuelle évolution.

Les exemples traités dans cet article proviennent exclusivement des sujets de recherche des auteurs et sont des exemples d'applications attendus de la modélisation des vibrations moléculaires. Les applications présentées sont majoritairement liées au domaine spatial, mais les enjeux sont beaucoup plus concrets. Par exemple, la connaissance des spectres infrarouges des différentes espèces chimiques dans notre environnement est un point clé pour nous permettre de contrôler l'action de l'homme en matière de pollution. À terme, les théoriciens doivent également être capables de modéliser précisément les vibrations de molécules aussi complexes qu'une protéine en solution, de telle sorte que l'on puisse prédire sa réactivité en présence d'un médicament.

Les perspectives de ce domaine sont donc évidentes : il s'agit de mettre en place des modèles théoriques de plus en plus précis et qui permettent également de prendre en compte de plus en plus de degrés de liberté, afin de pouvoir modéliser précisément les vibrations de molécules de plus en plus grandes (de la taille de l'ADN par exemple – voir l'article de Ferré et Assfeld p. 43) et/ou en interaction avec un environnement extérieur (solvant, solide, etc.).

Notes et références

- (1) Notamment l'interaction entre niveaux vibrationnels par couplage anharmonique.
- (2) Calculs du hessien analytique par l'approche B3LYP/6-31+G(d,p) pour le système $\text{CH}_2 = \text{NH}$ sur un Intel Xeon X5660 2,8 Ghz (hessien calculé sur un seul cœur).

- [1] Born J., Oppenheimer J.R., On the quantum theory of molecules, *Annalen der Physik*, 1927, 389, p. 457.
- [2] Hollas J.M., *High Resolution Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1998 ; Hollas J.M., *Spectroscopie. Cours et exercices*, Dunod, 1998 ; Hollas J.M., *Modern Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley, 1992.
- [3] Eckart C., Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules, *Phys. Rev.*, 1935, 47, p. 552 ; Eckart C., The kinetic energy of polyatomic molecules, *Phys. Rev.*, 1935, 46, p. 383.
- [4] Watson J.K.G., Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian, *Mol. Phys.*, 1968, 15, p. 479.
- [5] Mills I.M., Vibration-rotation structure in asymmetric and symmetric-top molecules, in *Molecular Spectroscopy, Modern Research*, K.N. Rao, C.W. Mathews (eds), Academic Press, 1972.
- [6] Léonard C., Diehr M., Rosmus P., Maguire W., Radiative transition probabilities in the X²Π_g state of CO₂⁺, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2008, 109, p. 535.
- [7] Boudon V., Champion J.-P., Gabard T., Loëte M., Coustenis A., de Bergh C., Bézard B., Lellouch E., Drossart P., Hirtzig M., Negrão A., Griffith C.A., Methane in Titan's atmosphere: From fundamental spectroscopy to planetology, *Europhys. News*, 2009, 40, p. 17.
- [8] Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Brown L.R., Champion J.-P., Loëte M., Nikitin A., Quack M., Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane ¹²CH₄ in the 0-4800 cm⁻¹ region, *Chem. Phys.*, 2009, 356, p. 131 (numéro spécial à l'occasion du 75^e anniversaire du Prof. W. Kutzelnigg).
- [9] Griffith C.A., Penteado P., Rannou P., Brown R., Boudon V., Baines K.H., Clark R., Drossart P., Buratti B., Nicholson P., McKay C.P., Coustenis A., Negrão A., Jaumann R., Evidence for a polar ethane cloud on Titan, *Science*, 2006, 313, p. 1620.
- [10] Negrão A., Coustenis A., Lellouch E., Maillard J.-P., Rannou P., Schmitt B., McKay C.P., Boudon V., Titan's surface variations over a Titan season from near-infrared CFHT/FTS spectra, *Planetary and Space Science*, 2006, 55, p. 1225 ; Erratum : *Planetary and Space Science*, 2007, 54, p. 2221.
- [11] Sanzharov M., Vander Auwera J., Pirali O., Roy P., Brubach J.-B., Manceron L., Gabard T., Boudon V., Self and N₂ collisional broadening of far-infrared methane lines measured at the SOLEIL synchrotron, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2012, 113, p. 1874.
- [12] de Bergh C., Courtin R., Bézard B., Coustenis A., Lellouch E., Hirtzig M., Drossart P., Campargue A., Kassi S., Wang L., Boudon V., Nikitin A., Tyuterev V.G., Applications of a new methane linelist to the modeling of Titan's spectrum in the 1.58 micron window, *Planetary and Space Science*, 2012, 61, p. 85.
- [13] Polyansky O.L., Csaszar A.G., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D.W., Knowles P.J., High-accuracy *ab initio* rotation-vibration transitions for water, *Science*, 2003, 299, p. 539.
- [14] Ricca A., Bauschlicher Jr. C.W., Boersma C., Tielens A.G.G.M., Allamandola L.J., The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons, *Astrophys. J.*, 2012, 754, p. 75.



C. Léonard



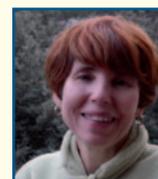
P. Carbonnière



V. Boudon



T. Gabard



D. Talbi

Céline Léonard (*auteur correspondant*) est professeur des universités au Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Échelle, UMR 8208 CNRS, Université Paris-Est Marne-la-Vallée¹.

Philippe Carbonnière est maître de conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Groupe Chimie théorique et Réactivité².

Vincent Boudon est directeur de recherche CNRS et Tony Gabard, maître de conférences, au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne³.

Dahbia Talbi est directrice de recherche CNRS au Laboratoire Univers et Particules de Montpellier⁴.

¹ Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Échelle, UMR CNRS 8208, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 5 bd Descartes, F-77454 Marne-la-Vallée Cedex 2.

Courriel : celine.leonard@univ-paris-est.fr

² Université de Pau et des Pays de l'Adour, Groupe Chimie Théorique et Réactivité, ECP, IPREM UMR CNRS 5254, F-64053 Pau.

Courriel : philippe.carbonniere@univ-pau.fr

³ Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, 9 avenue A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex.

Courriels : vincent.boudon@u-bourgogne.fr ; tony.gabard@u-bourgogne.fr

⁴ Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR CNRS 5299, Université de Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, F-34090 Montpellier.

Courriel : dahbia.talbi@univ-montp2.fr



Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR CNRS-UPS-INPT) Toulouse - www.cirimat.cnrs.fr

Un éventail de compétences pluridisciplinaires en Science et l'Ingénierie de (nano)matériaux (élaboration, réactivité, instrumentation...) au service de nombreux secteurs socio-économiques

Conception, modélisation, élaboration, mise en forme, propriétés d'usage, durabilité des matériaux :

- poudres, nanomatériaux, nanocomposites,
- couches fonctionnelles, revêtements de protection, traitement de surface,
- microstructure-mécanique en environnement sévère,
- physique des polymères et composites organiques.

Principaux domaines d'application :

- Transport (aéronautique, spatial, terrestre),
- Énergie (stockage et conversion, nucléaire),
- Électronique et technologies de l'information,
- Environnement (corrosion, catalyseurs supportés),
- Santé (biomatériaux, ingénierie tissulaire, vectorisation).

Dynamiques moléculaires quantiques et classiques

Roberto Marquardt, Jérôme Hénin, François Dehez et Christophe Chipot

Résumé

La mécanique des atomes et des molécules étant essentiellement fondée sur les principes de la mécanique quantique, nous devons nous en saisir pour répondre à la question : « Comment bougent les molécules ? » C'est le cadre de la « dynamique moléculaire quantique ». Cependant, vue la complexité de la majorité des molécules, surtout de celles d'intérêt biologique, leur étude exacte selon les règles strictes de la mécanique quantique semble inextricable. Pour la modélisation de ces molécules, on utilise alors une approche simplifiée, selon laquelle les forces qui régissent le mouvement des atomes sont décrites par des fonctions mathématiques approchées, déduites soit de la théorie quantique, soit de données expérimentales. Le mouvement des atomes eux-mêmes est ensuite déduit des lois de la mécanique classique. C'est le cadre de la « dynamique moléculaire classique ». Cet article passe en revue les efforts de développement méthodologiques réalisés en France et dans le reste du monde, qui nous ont permis, au cours des dix dernières années, d'accomplir des progrès considérables vers notre objectif ultime de compréhension du mouvement des atomes dans les molécules. Il décrit également les limitations actuelles des méthodes et les perspectives de la discipline.

Mots-clés

Dynamique moléculaire, mécanique quantique, mécanique classique, dynamique réactionnelle, simulation des processus de déformation moléculaire, super-ordinateurs.

Abstract

Quantum and classical molecular dynamics

Because atomic and molecular mechanics is essentially based on the principles of quantum mechanics, we need to infer the latter to search to answer to the question: "How do molecules move?" This is the framework of "molecular quantum dynamics". However, because of the huge complexity of the majority of molecules, in particular of those having a direct biological interest, the study of the motion of their atoms following strictly the laws of quantum mechanics is quite impossible. To model these molecules, one therefore uses a simplified approach, in which the forces acting on the atoms are derived from approximated mathematical formulae. These are derived either from quantum theory or from experimental data. The motion of the atoms is then deduced from the laws of classical mechanics. This is the framework of "classical molecular dynamics". This text reviews some of the methodological developments realized in France, as well as elsewhere, during the last decade, which have allowed scientists to advance considerably toward a more complete understanding of atomic motion in molecules. It also discusses current limitations of the methods and gives an outlook at potential further progresses in this discipline.

Keywords

Molecular dynamics, quantum mechanics, classical mechanics, reaction dynamics, molecular deformation processes, simulation, supercomputers.

Comment bougent les molécules ? La réponse à cette simple question est bien plus difficile qu'il n'y paraît à première vue. La chimie théorique peut y apporter des éléments de réponse importants, tant par l'interprétation de données expérimentales, que par la prédiction de comportements inédits des atomes au sein des molécules qu'ils forment. Appliquée aux réactions chimiques, cette puissance de prédiction est encore plus intéressante puisqu'elle permet d'avancer vers l'idéal d'une « chimie propre », sans produire de déchets ou de produits collatéraux non souhaités.

Les molécules sont constituées d'atomes et la forme de l'édifice moléculaire dépend de la mise en place d'un équilibre fin entre les différentes forces agissant à la fois entre les noyaux des atomes, les électrons les entourant, ainsi qu'entre les électrons des différents atomes. Il serait faux de penser que les structures moléculaires ainsi formées sont rigides, voire stables : les molécules se transforment, c'est la vie de la chimie !

À titre d'exemple, prenons la molécule d'acide cyanhydrique, HCN (*figure 1*). Dans une de ses formes stables, la molécule est linéaire et de connectivité H-C-N. Par contre, même à très basse température, les atomes bougent autour de leurs positions relatives à l'équilibre, pouvant ainsi étirer ou raccourcir les longueurs de liaisons existantes (flèches droites dans la *figure 1a*), ou bien rendre la molécule pliée (flèches curvilignes).

Admettons que les atomes gagnent sous une forme ou sous une autre une quantité importante d'énergie. Dans ce cas, l'amplitude de leur écart de l'équilibre pourra être grande et ils pourront se réorganiser dans une nouvelle structure, elle aussi stable, de connectivité H-N-C (*figure 1b*). Cette transformation chimique est l'exemple d'une *isomérisation*. Dans l'exemple de la *figure 1*, la forme b est localement stable, mais globalement moins stable d'environ 42 kJ/mol que la forme a (la barrière entre les deux formes étant à environ 150 kJ/mol). On pourrait penser que cet exemple est alors plutôt d'intérêt académique. Néanmoins, le concept

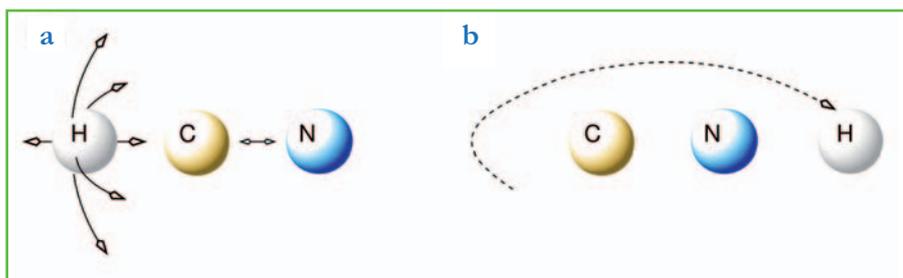


Figure 1 - Schéma indiquant des mouvements possibles de l'acide cyanhydrique (a), ainsi qu'un mouvement possible de grande amplitude donnant lieu à l'isomérisation de la molécule (b).

enzyme ou une protéine. Pour des systèmes de telles tailles, nous devons nous limiter à étudier les mouvements des atomes selon les lois de la mécanique classique, ce qui n'est guère moins complexe que le calcul purement quantique dans des petites molécules, puisqu'il s'agit souvent d'étudier des systèmes composés de 10^3 à 10^5 atomes. Les défis computationnels sont aussi importants ici. Le défi ultime est conceptuel : comment faire le lien entre les types de mouvement qui sont différents selon la mécanique adoptée pour les caractériser ?

qu'il illustre est profondément attaché à notre vision habituelle de la réaction chimique : les atomes bougent, accompagnés de leurs électrons, d'une partie de la molécule à l'autre comme s'ils étaient des boules. En fait, les images statiques que nous pouvons nous faire aujourd'hui des atomes grâce à des outils comme le microscope à effet tunnel ou le rayonnement X nous enseignent que les densités électroniques des atomes possèdent véritablement une forme sphérique. Mais est-ce vrai aussi pour les atomes en mouvement ?

L'isomérisation de l'acide cyanhydrique a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques depuis 1993 (cf. [1] et les travaux mentionnés), où il est montré que notre vue traditionnelle du mouvement des atomes n'est pas conforme avec les lois intimes du monde microscopique, c'est-à-dire les lois de la mécanique quantique : les atomes et les densités électroniques qui les accompagnent bougent de façon non localisée – par exemple, l'hydrogène dans HCN peut, lorsqu'il bouge vers l'azote, être simultanément localisé sur le carbone et l'azote, ce qui est difficile à imaginer dans notre monde macroscopique.

Nous n'avons pas raison de penser que ce constat soit différent pour le mouvement de l'hydrogène dans une molécule plus grande, telle que le tryptophane (figure 2).

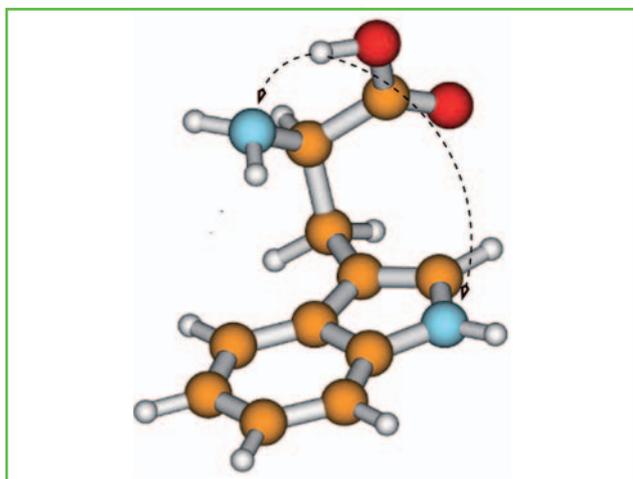


Figure 2 - Modèle du tryptophane dans une de ses structures stables.

H en blanc, C en orange, O en rouge, N en bleu.

L'hydrogène du groupement carboxylique pourrait bouger vers l'un des deux atomes d'azote, soit celui de la chaîne alanyl, soit celui de la partie indole, un mouvement très probablement lié à un transfert de charge. Le traitement théorique et la description purement quantique de ce mouvement représentent encore un vrai défi au niveau computationnel. Et il est hors de question de vouloir calculer, sur la base de la mécanique quantique, le mouvement des atomes dans une

Dans cet article, nous passerons en revue les développements de méthodes réalisés par des chercheurs français pour traiter les défis susmentionnés dans les deux domaines de la dynamique moléculaire classique et quantique.

Dynamique moléculaire quantique

En mécanique quantique, toute information concernant le système moléculaire est contenue dans la fonction d'onde $\Psi(x^{(n)}, x^{(e)}, t)$, qui est une fonction complexe des vecteurs $x^{(n)}$, $x^{(e)}$, et du temps t – nous utilisons la notation simplifiée $x^{(n)}$ pour désigner un vecteur position de dimension $3 \times N_a$ de l'ensemble des noyaux, et $x^{(e)}$ pour désigner un vecteur position de dimension $3 \times N_e$ de l'ensemble des électrons, où N_a et N_e sont, respectivement, le nombre de noyaux et d'électrons présents dans la molécule. Cette fonction est en principe observable expérimentalement, du moins son module. En théorie, cette fonction est par exemple calculée comme solution de l'équation de Schrödinger :

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x^{(n)}, x^{(e)}, t) = \hat{H} \Psi(x^{(n)}, x^{(e)}, t) \quad (1)$$

où i est l'unité imaginaire ($i^2 = -1$), \hbar est la constante de Planck et \hat{H} est l'opérateur d'énergie (l'hamiltonien). Cette équation est une équation différentielle partielle, linéaire. En dépit de sa linéarité, pour cause de la haute dimension des espaces de vecteurs $x^{(n)}$ et $x^{(e)}$, trouver les solutions de l'équation (1) constitue un énorme défi, à la fois numérique et conceptuel.

De nos jours encore, on cherche à résoudre ce problème par une décomposition artificielle de la fonction d'onde, $\Psi(x^{(n)}, x^{(e)}, t) = \sum_k \psi_k^{(n)}(x^{(n)}, t) \psi_k^{(e)}(x^{(e)}; x^{(n)})$, où $\psi_k^{(e)}$ sont appelées *fonctions d'onde électroniques* (adiabatiques), $\psi_k^{(n)}$ sont les *fonctions d'onde nucléaires*, et l'ensemble de ces fonctions est supposé dénombrable. Chaque fonction $\psi_k^{(e)}$ décrit un état électronique dont l'énergie $V_k(x^{(n)})$ est considérée comme une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Normalement, les électrons s'adaptent facilement à chaque nouveau positionnement des noyaux, les suivant donc de façon « adiabatique ». Le développement de méthodes de calcul de $\psi_k^{(e)}$ et de V_k fait l'objet de multiples études en France (voir ci-après) comme à l'étranger. Historiquement, la formulation analytique des (*hyper*-)surfaces de potentiel V_k a été développée dans le contexte de la spectroscopie infrarouge, ce qui est étroitement lié à la dynamique moléculaire quantique par le biais de surfaces de potentiel globales (cf. [2] pour une revue sur l'état de l'art de la représentation analytique globale de surfaces de potentiel).

En dynamique moléculaire quantique, le mouvement des noyaux est obtenu comme solution de l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\psi_k^{(n)}(x^{(n)}, t) = \sum_{k'} \hat{H}_{kk'} \psi_{k'}^{(n)}(x^{(n)}, t) \quad (2)$$

Les éléments matriciels $\hat{H}_{kk'}$, sont des opérateurs agissant sur les degrés de liberté nucléaires. Les éléments diagonaux ont la forme $\hat{H}_{kk} = \hat{T}^{(n)} + V_k$, où $\hat{T}^{(n)}$ est l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire. Les éléments non diagonaux, aussi appelés *couplages non adiabatiques*, sont plus compliqués à formuler. Dans l'*approximation de Born-Oppenheimer*, on pose $\hat{H}_{kk'} \equiv 0$ (si $k \neq k'$). Cette approximation est souvent excellente pour le traitement de la dynamique dans l'état électronique fondamental, telle que celle décrite dans la *figure 1*. La dynamique quantique faisant intervenir les états électroniques excités, comme lors d'un transfert de charge (*figure 2*), elle nécessite normalement la prise en compte des couplages non adiabatiques. Les méthodes pour le traitement des couplages non adiabatiques en dynamique quantique sont très peu développées, en France comme ailleurs. Un problème lié aux couplages non adiabatiques est l'effet Renner-Teller des molécules linéaires. L'équipe de chimie théorique du Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Échelle à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée développe des méthodes pour le traitement de l'effet Renner-Teller en spectroscopie moléculaire.

En France, le développement méthodologique dans le domaine de la dynamique quantique connaît plusieurs contributions différentes et complémentaires. Dans la suite, nous donnons certains exemples sans prétendre toutefois fournir une liste exhaustive, voire complète des travaux réalisés en France. Nous repérons ainsi d'abord les travaux pour la formulation mathématiquement exacte d'opérateurs de l'énergie cinétique nucléaire $\hat{T}^{(n)}$ exprimés en coordonnées internes. Ces travaux ont vu une suite de recherches menant à l'utilisation, aujourd'hui très répandue, des coordonnées appelées *polysphériques* [3]. Le Laboratoire de chimie physique de l'Université de Paris-Sud à Orsay continue à développer des formulations analytiques de l'opérateur $\hat{T}^{(n)}$ qui sont numériquement efficaces et exactes [4].

Pour la résolution de l'équation (2), plusieurs méthodes ont été implémentées et développées en France, notamment pour l'étude des collisions. Notons ici les méthodes utilisant une décomposition spectrale comme, par exemple, la méthode des canaux couplés employée dans des calculs de diffusion et développée à Meudon et Rennes [5], les méthodes développées pour le mouvement électronique dans le Laboratoire de Chimie Physique, Matière et Rayonnement à Paris ou celles du Centre des Lasers Intenses et Applications à Bordeaux, ainsi que le code URIMIR (*cf.* [6] et les travaux mentionnés) pour le calcul de l'excitation laser du mouvement vibrationnel.

Les différents groupes travaillant dans ce domaine ont souvent créé leurs propres codes de propagation de paquets d'onde sur une grille numérique de l'espace de configuration des noyaux en utilisant la méthode de Feit et Fleck (« split-operator »), celle de la transformée de Fourier rapide (FFT), ou encore celle de Park et Light (SIL, « short iterative Lanczos »). Il est à noter ici le développement de méthodes pseudo-spectrales ainsi que de nouvelles fonctions de base discrètes [7] pour le traitement de la dynamique quantique de diffusion d'atomes aux surfaces.

Plus récemment, le code de calcul MCTDH (« multiconfigurational time dependent Hartree »), développé à Heidelberg

avec le concours de chercheurs français, a été beaucoup utilisé, notamment en France [1, 6, 8]. Dans la référence [6], un exemple plutôt rare de comparaison de méthodes de dynamique moléculaire quantique (MCTDH et URIMIR) est proposé.

À ce jour, tous ces développements permettent de traiter, dans tous ses degrés de liberté, des molécules ayant typiquement deux à cinq atomes. Pour discuter, par exemple, dans toutes ses dimensions la dynamique de tautomérisation décrite dans le tryptophane (*figure 2*), les méthodes purement quantiques sont loin d'être applicables. À leur place, les chercheurs développent des méthodes mixtes classiques-quantiques, dans lesquelles les paquets d'onde bougent le long de trajectoires classiques [9], ou dans lesquelles les paquets d'onde sont couplés à un ensemble de modes de vibration de façon statistique [10]. Le progrès dans ce domaine va à la rencontre d'une meilleure interprétation des résultats de la dynamique moléculaire classique, que nous aborderons dans la prochaine section.

Finalement, rappelons que la dynamique moléculaire quantique ne doit pas être confondue avec la dynamique moléculaire selon la formulation de Roberto Car et Michele Parrinello, qui est très populaire et qui est une dynamique moléculaire classique. Signalons aussi que les méthodes utilisées pour étudier la dynamique quantique électronique dans le domaine de la physique sont en train d'entrer, avec les progrès atteints dans la technologie d'impulsion laser attoseconde ainsi que des atomes ultra-froids, dans le domaine de la physique moléculaire et de la dynamique moléculaire quantique.

Dynamique moléculaire classique

Fondements et algorithmes de la dynamique moléculaire

Appréhender la fonction d'assemblages moléculaires de grande taille, comme ceux de la machinerie cellulaire, requiert la connaissance des aspects non seulement structuraux, mais également dynamiques de ces systèmes organisés. Or, en de nombreuses circonstances, les limitations intrinsèques des techniques expérimentales conventionnelles contrecarrent l'accès au détail microscopique de ces édifices moléculaires. La révolution informatique amorcée il y a une quarantaine d'années a considérablement modifié la donne en rendant possible leur étude par les simulations numériques reposant sur les premiers principes. En réalité, dès la fin des années 1950, Alder et Wainwright avaient pressenti que de telles expériences informatiques, réalisées dans un premier temps sur de petits systèmes modèles, notamment de sphères dures, étaient susceptibles de constituer un pont entre l'observation expérimentale macroscopique et son pendant microscopique [11]. Ce lien tangible entre deux échelles de taille distinctes nécessite la réplique spatiale périodique de l'échantillon simulé, ainsi affranchi des indésirables effets de bord. Idéalement, l'étude complète des assemblages moléculaires nécessiterait la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (l'équation (2)). Dans la pratique, en revanche, l'intérêt se porte principalement sur la trajectoire des noyaux dans un potentiel V donné, que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de générer en ayant recours aux équations classiques du mouvement. Dix ans après la première simulation de dynamique moléculaire de Alder et Wainwright, le physicien français Loup Verlet proposa un schéma d'intégration

numérique des équations newtoniennes, ainsi qu'un algorithme de liste de voisins pour le calcul des interactions interatomiques [12], encore usités de nos jours sous différents déguisements. Pierre angulaire des simulations numériques, la fonction énergie potentielle est minimaliste et limitée dans la plupart des cas à des termes harmoniques pour des degrés de liberté oscillants, des séries trigonométriques pour la rotation autour des liaisons simples et la combinaison de potentiels coulombien et de Lennard-Jones pour le calcul des interactions d'atomes non liés chimiquement. L'idée sous-jacente d'un champ de forces rudimentaire est de dilater les échelles de temps en réduisant à la portion congrue le coût de l'évaluation de l'énergie à chaque pas d'intégration ; c'est vrai pour les champs de force atomiques, ça l'est encore plus pour les approches dites gros grain. Qu'elle soit à l'équilibre thermodynamique ou hors équilibre, il serait fastidieux de passer ici en revue les nombreux développements qui ont propulsé la dynamique moléculaire au rang d'outil théorique robuste, complément incontournable d'un éventail de méthodes expérimentales. Pourtant, il n'est pas inutile de rappeler deux algorithmes qui ont constitué un tournant dans les simulations numériques : le thermostat de Nosé et Hoover et le barostat de Nosé et Andersen permettant respectivement de modéliser les assemblages moléculaires dans l'ensemble canonique et dans l'ensemble isobare-isotherme. À ceux-ci doit être ajoutée la prise en compte des interactions électrostatiques à longue portée et, pour ainsi dire liée à cette dernière, la propagation du mouvement avec des incréments de temps multiples. Toutefois, la véritable révolution dans la course aux échelles de temps et de taille reste bel et bien celle qu'accompagna l'avènement des architectures parallèles et des algorithmes à décomposition spatiale qui réduisent linéairement le temps de calcul avec le nombre de processeurs disponibles. Cette course effrénée à la simulation la plus longue ou à celle du plus gros édifice moléculaire éclipse quelque peu la masse de travail investie pour améliorer la représentation des forces interatomiques, notamment par l'introduction de polarisabilités ou de multipôles distribués, voire les deux, qui, de fait, alourdissent le coût du calcul, rançon inévitable d'une précision accrue. Les théoriciens français participent largement au développement de telles représentations, notamment à Paris, Strasbourg et Nancy. Elle écrante également les efforts de caractérisation de l'erreur associée aux schémas de propagation du mouvement, concept généralement ignoré dans les simulations flirtant avec les limites actuelles de la dynamique moléculaire, qu'elles soient de temps ou de taille.

Simulations « brute force » : que permettent-elles d'atteindre aujourd'hui ?

Les avancées réalisées tant dans le domaine des algorithmes que dans celui des architectures informatiques permettent aujourd'hui de modéliser de façon réaliste et non biaisée l'évolution temporelle d'assemblages moléculaires extrêmement complexes avec une résolution atomique. Les études de dynamique moléculaire les plus ambitieuses sont en grande partie réalisées dans le domaine de la biophysique auquel nous nous limiterons ici pour donner quelques exemples significatifs. D'un point de vue pratique, la taille des systèmes pouvant être modélisés actuellement n'est plus à proprement parlé limitée : elle peut atteindre quelques millions – par exemple, le ribosome [13] ou la capsid d'un virus [14] –, voire une centaine de millions d'atomes pour le chromatophore – pseudo-organelle d'environ 10^8 atomes

Sous les simulations, les calculateurs

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations du mouvement par petits pas de temps, la durée d'un pas étant limitée par les degrés de liberté les plus rapides présents dans le système, en général de l'ordre de la femtoseconde pour les modèles atomistiques. Un très grand nombre de pas d'intégration est donc nécessaire pour accéder aux échelles de temps intéressantes – de l'ordre de 10^9 pas pour une microseconde. Par ailleurs, l'évaluation des forces entre toutes les particules à chaque pas représente une charge de calcul élevée, croissant en principe comme N^2 pour le calcul d'un potentiel de paires, et en pratique comme $N \log N$, en tronquant les interactions à courte portée et en calculant celles à longue portée dans l'espace réciproque (approches de type sommes d'Ewald). Le besoin de puissance de calcul a conduit rapidement à la parallélisation des simulations de dynamique moléculaire, commençant à la fin des années 1980 avec le travail pionnier de Heller, Grubmüller et Schulten utilisant un réseau spécialement conçu de « transputers ». Cette tendance a connu une accélération marquée dans les années 1990 avec la parallélisation massive de programmes comme NAMD, LAMMPS et Gromacs 4. Dans tous les cas, la parallélisation repose sur une décomposition du système en sous-parties ou régions réparties entre les différents processeurs, ces régions pouvant parfois être remaniées en cours de simulation pour répartir la charge de calcul. Un bouleversement du paysage du calcul scientifique est en cours avec l'avènement du GPGPU (« general-purpose graphics processing unit »). Ce terme désigne un processeur graphique qui devient un processeur en virgule flottante générique, pourvu de nombreux cœurs, donc capable de traiter en parallèle la plupart des problèmes numériques. Cette évolution a une origine économique : avec la montée en puissance des jeux vidéo au graphisme sophistiqué, les GPU d'une puissance de calcul considérable sont devenus des produits grand public fabriqués en très grande série. Ainsi, ils constituent une solution performante et économique à l'achat pour le calcul scientifique. Les prémices de ce phénomène sont apparus il y a environ dix ans avec certaines consoles de jeux, vendues avec une très faible marge compensée par le coût des logiciels de jeux dédiés. En 2003, le centre de calcul NCSA à Urbana-Champaign (Illinois) a assemblé la première grappe de calcul composée de consoles Sony PlayStation 2. Désormais, les programmes de dynamique moléculaire exploitent en parallèle les CPU et les GPU présents dans des PC. On assiste d'une part au portage des codes classiques (GROMACS, NAMD), mais aussi à l'écriture de codes complètement nouveaux et exploitant exclusivement les GPU (HOOMD-blue). Cependant, la nature spécialisée des GPU fait peser de nombreuses contraintes techniques sur le GPGPU, en particulier le coût élevé des transferts entre la mémoire centrale et la mémoire liée au GPU – celles-ci sont reliées par un bus dont la bande passante peut devenir limitante. La répartition des tâches entre CPU et GPU, de natures différentes, pose aussi de nouveaux problèmes de parallélisation des algorithmes. Enfin, vingt ans après les calculs sur « transputer » de l'équipe de Klaus Schulten, on assiste à de nouvelles tentatives d'utilisation d'architectures dédiées. La plus ambitieuse et celle qui a rencontré le plus de succès est sans conteste la machine Anton développée par D.E. Shaw Research (voir l'article de Derreumaux et Lavery p. 109). Les vitesses de simulation accrues posent un problème inédit de stockage de données ; en effet, les trajectoires obtenues deviennent impossibles à stocker à un niveau détaillé. Une approche consiste donc à effectuer des analyses pré-programmées en temps réel sur la trajectoire. Si une nouvelle analyse est souhaitée, la dynamique doit être recalculée. Le stockage et la manipulation de gigantesques volumes de données, plutôt que la vitesse de calcul, deviennent donc les facteurs limitants.

abritant l'appareil photosynthétique chez certaines bactéries [15], un des assemblages moléculaires les plus gros jamais étudiés. Une des brides principales à la puissance de cet outil de modélisation est l'échelle de temps limitée des trajectoires de dynamique moléculaire, qui aujourd'hui peut

aller de quelques nanosecondes jusqu'à la milliseconde. Il y a bien évidemment une corrélation inverse entre le nombre d'atomes qui composent le système et le temps accessible, mais les récents progrès techniques permettent aujourd'hui d'atteindre simultanément des échelles de tailles – de plusieurs dizaines à quelques centaines de milliers d'atomes – et de temps – d'une à plusieurs centaines de microsecondes – compatibles avec la réalité de certains processus biologiques. Parmi les succès les plus spectaculaires obtenus ces quatre dernières années se trouve le décryptage *ab initio* à partir de la séquence du chemin de repliement rapide – de l'ordre de quelques microsecondes – de protéines composées de plusieurs dizaines d'acides aminés, permettant ainsi de faire un pas significatif vers un des Graal actuels de la biologie [16-18]. Un autre champ d'application ayant bénéficié des dernières avancées en dynamique moléculaire est le transport membranaire, domaine auquel participent activement plusieurs groupes de recherche en France. Là où la biologie structurale donne une vision parcellaire et essentiellement statique des protéines assurant le passage d'espèces chimiques au travers de la membrane cellulaire, les simulations statistiques permettent de décrire à l'échelle atomique les différentes étapes du chemin de transport. Ainsi, des trajectoires d'association spontanée de substrats à leurs cibles protéiques peuvent être réalisées sans aucun biais externe et répétées suffisamment pour obtenir un échantillonnage complet du phénomène, c'est le cas par exemple de l'association de l'adénosine diphosphate à sa protéine de transport de la membrane interne des mitochondries transporteur mitochondrial AAC [19]. Des trajectoires sur l'échelle de la microseconde ont également révélé les différentes étapes de la fermeture du canal potassium sensible à la tension Kv1.2 [20-21] ou encore l'ensemble des conformations essentielles à l'ouverture/fermeture du canal ionique ligand-dépendant de *Gloeobacter violaceus* (GLIC), un récepteur impliqué dans les processus de neurotransmission [22]. La *figure 3* illustre quelques exemples de protéines membranaires étudiées par simulations de dynamique moléculaire classique.

Échantillonnage préférentiel : simuler des processus lents en sélectionnant des variables collectives

De nombreuses approches ont été conçues pour accélérer l'échantillonnage dans les simulations de dynamique moléculaire. Ces techniques relèvent de deux grandes catégories. La première agit sur l'ensemble du système pour accélérer l'exploration des régions de basse énergie. La seconde, appelée échantillonnage d'importance (« importance sampling »), applique des biais sur des coordonnées choisies pour favoriser l'échantillonnage de régions d'intérêt, au détriment du reste de l'espace des phases. Le premier groupe de méthodes utilise plusieurs copies du système pour explorer plusieurs régions de l'espace des phases simultanément. Une méthode très utilisée, appelée « parallel tempering », consiste à simuler simultanément plusieurs copies du système à des températures différentes, et à échanger périodiquement ces copies entre elles, sur la base d'un critère énergétique. Le passage transitoire par les copies à haute température permet au système à basse température de franchir des barrières énergétiques qui seraient sinon rédhibitoires. D'autres méthodes visent à échantillonner non pas des états ponctuels, mais des chemins de transition entre ces états (« transition path sampling »).

Les méthodes à base de variables collectives, quant à elles, supposent qu'il existe une ou plusieurs coordonnées de transition pour le phénomène d'intérêt ; ces coordonnées permettent de suivre l'évolution du système dans un espace de dimension réduite. Si l'on peut construire mathématiquement des variables décrivant bien ces coordonnées de transition, on peut appliquer des biais sur ces coordonnées et ainsi améliorer l'échantillonnage. Ces méthodes incluent l'échantillonnage parapluie (« umbrella sampling »), qui introduit une série de biais confinant le système dans des petites régions le long du chemin de transition, qui se trouve ainsi couvert de façon plus ou moins uniforme. Une autre approche consiste à contraindre le système en des points précis du chemin ; la force nécessaire à maintenir cette contrainte est liée à l'énergie libre de la transformation « blue moon ». Enfin, il existe une famille de méthodes dans lesquelles des forces externes poussent le système à évoluer dynamiquement le long du chemin. Dans tous les cas, le succès de ces approches dépend de la validité de l'hypothèse de départ, qui inclut aussi une séparation d'échelles de temps entre degrés de liberté lents – à savoir les coordonnées de transition – et rapides – c'est-à-dire tous les autres. Ainsi, on doit soit choisir d'emblée un petit nombre de coordonnées parfaitement pertinentes, soit inclure un grand nombre de coordonnées dans l'espace de transition. Seules quelques-unes de ces approches, dont la dynamique adiabatique et sa cousine « temperature-accelerated MD », sont utilisables sur un grand nombre de variables collectives. Par ailleurs, l'utilisation des variables les plus pertinentes dépend de la disponibilité d'implémentations efficaces des algorithmes souhaités, ainsi que des coordonnées adaptées. Les clés du problème sont donc souvent l'intuition physico-chimique d'un problème, qui permet de choisir les bons descripteurs de la transition, et parfois, la capacité de programmation de codes traitant efficacement le problème dans sa spécificité.

Conclusions : perspectives des simulations de dynamique moléculaire

Avec un regard introspectif de 55 ans depuis la simulation pionnière de Alder et Wainwright [11], il n'est pas illégitime de s'interroger sur le futur de la dynamique moléculaire, soit-elle classique ou quantique. Quelles nouvelles frontières peut-on raisonnablement espérer atteindre dans les années à venir ? Ce que nous enseignent les récentes simulations d'avant-garde, qu'elles soient sans biais ou qu'elles échantillonnent des degrés de liberté choisis, est que rien n'est jamais gravé dans le marbre. Ce qui est à la limite du possible aujourd'hui sera obsolète demain. L'avenir des simulations de dynamique moléculaire et plus généralement du calcul numérique est intimement lié à celui des architectures informatiques et aux défis technologiques que leur amélioration représente.

Regardons d'abord les avancées très importantes dans le domaine de la dynamique moléculaire classique. Il n'en reste pas moins qu'entre la première simulation en 1977 par McCammon, Gelin et Karplus [25] d'une protéine, l'inhibiteur pancréatique bovin de la trypsine – à une époque aujourd'hui révolue où les ateliers du Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire (CECAM) d'Orsay se prolongeaient sur quelques mois, où l'on y programait et exploitait ses codes [26] –, et les récentes simulations de la protéine NTL9 sur une poignée de millisecondes par Lindorff-Larsen, Piana, Dror et

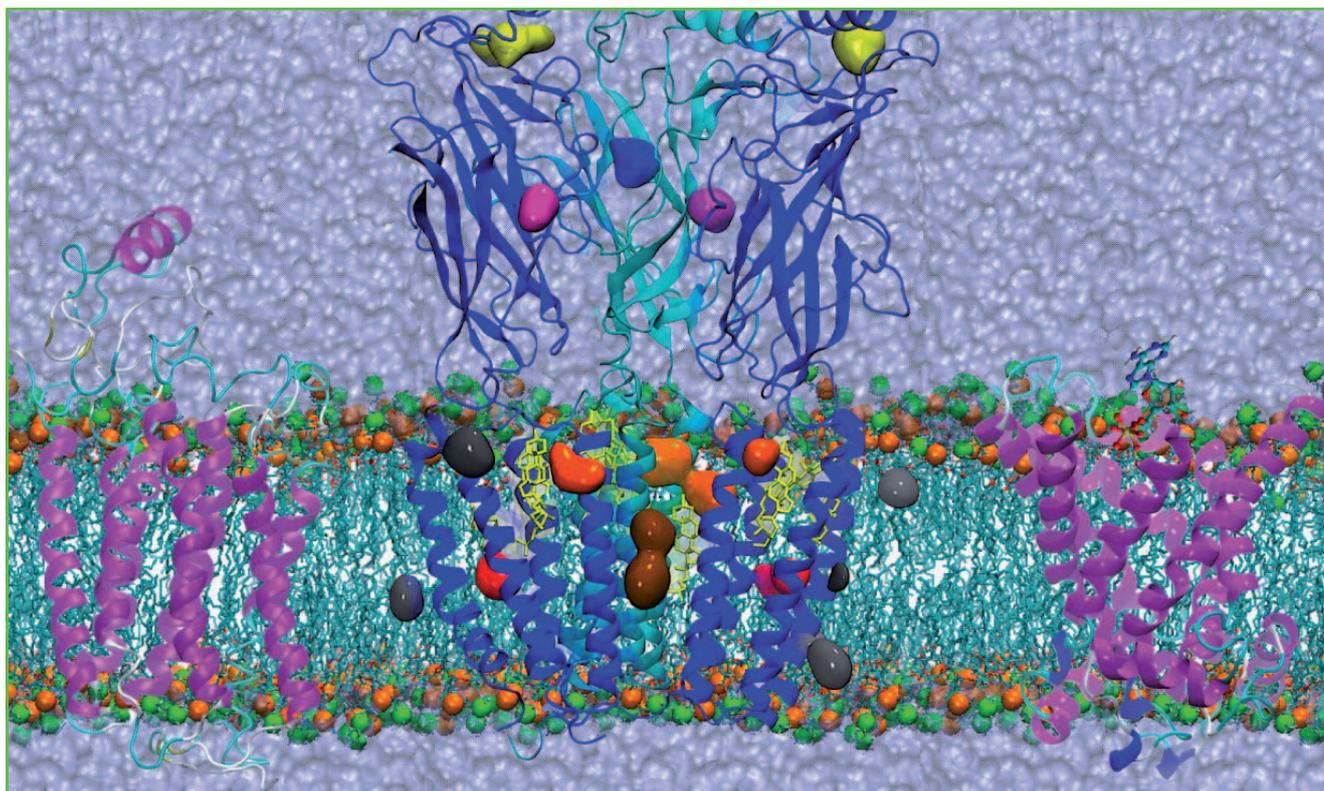


Figure 3 - Quelques exemples de protéines membranaires étudiées par simulations de dynamique moléculaire classique.

De gauche à droite : récepteur humain de la cholécystokinine – un récepteur couplé aux protéines G présent dans le système gastro-intestinal et le système nerveux central – (d'après [23]), récepteur nicotinique de l'acétylcholine auquel s'associe l'anesthésiant clinique isoflurane (d'après [24] ; les multiples sites de liaison sont montrés ici sous forme de surfaces colorées), et transporteur mitochondrial de l'adénosine di- et triphosphate qui assure le passage sélectif de nucléotides entre l'espace intermembranaire et la matrice de la mitochondrie. Ces trois protéines apparaissent au sein d'une membrane modèle de phospholipides.

Shaw [18], l'échelle de temps s'est vue dilatée d'un facteur 10^9 , et ce, en l'espace de moins de 35 ans. En dépit d'une durée de 8 picosecondes, qui peut faire sourire aujourd'hui, la première marqua un tournant dans le domaine de la biologie structurale informatisée en établissant le lien désormais indéfectible entre chimie informatique et théorique et biologie. La seconde démontre la faisabilité du repliement *in silico* jusque et y compris pour des structures tertiaires complexes, en en disséquant toutes les étapes. Artefact des champs de force ou réalité biologique, les simulations micro- et millisecondes suggèrent que les protéines hydrosolubles respirent, en se dépliant et se repliant à volonté. Si ce résultat, en soi, n'est pour l'heure pas révolutionnaire, il trace la voie vers la prédiction *ab initio* de la structure tridimensionnelle de protéines, voire d'assemblages protéiques – aujourd'hui encore assujettie aux imprécisions du champ de force, mais associée demain à une description plus rigoureuse des interactions interatomiques. Les 58 résidus de l'inhibiteur pancréatique bovin de la trypsine simulé en 1977 représentaient moins de mille atomes. Avec la première simulation d'un chromatophore, le groupe de Klaus Schulten a, pour sa part, moins de 35 ans plus tard, dilaté l'échelle de taille d'un facteur 10^5 . Là encore, les esprits chagrins ne manqueront pas de questionner, par delà la prouesse technologique sans précédent, la pertinence biologique d'un calcul limité à quelques nanosecondes d'un édifice aussi complexe – quelles leçons pouvons-nous tirer de fluctuations thermiques autour d'une structure en principe à l'équilibre ? Il n'est pas inintéressant cependant de noter qu'échelle de temps et échelle de taille, sur une même période, n'ont pas évolué de façon identique.

Même avec un nombre modeste de processeurs, il est envisageable depuis déjà quelques années, moyennant un assemblage moléculaire de petite taille, d'aborder l'échelle de la microseconde et, avec beaucoup de patience, de la milliseconde. Ce n'est en revanche qu'avec l'émergence des architectures massivement parallèles et, en particulier, petascale⁽¹⁾, comme Blue Waters, que peuvent être traités des édifices moléculaires de plusieurs millions d'atomes. Dynamique moléculaire à l'échelle de la milliseconde ou à l'échelle de la centaine de millions d'atomes, il s'agit encore à ce stade de défis technologiques, qui, néanmoins, suggèrent une tendance pour les années à venir. Alors qu'apparaissent les premiers calculateurs petascale, on spéculait déjà sur l'exascale⁽¹⁾ et ce que les nouvelles architectures seront capables de traiter. En supposant que dans les décennies à venir l'évolution de la dynamique moléculaire reste rythmée par la loi de Moore, Wilfred van Gunsteren [27] prédit avec optimisme qu'il sera possible de simuler à l'échelle de la nanoseconde, d'ici un peu plus de vingt ans, une bactérie complète, *Escherichia coli*, et une cellule de mammifère une vingtaine d'années plus tard. Quoique encourageantes, ces extrapolations mettent en lumière un fossé qu'il sera difficile de combler entre échelles de temps et de taille, et suggèrent qu'il reste encore un long chemin à parcourir avant que les simulations sans biais de macro-objets biologiques soient à même de fournir des informations chronologiquement pertinentes. À la dynamique moléculaire sans biais pourraient alors se substituer les approches d'échantillonnage préférentiel susceptibles de réconcilier temps et taille, dès lors que les degrés de liberté clés du processus biologique d'intérêt sont bien identifiés.

Enfin, l'accroissement massif des ressources informatiques prévu dans les années à venir est-il l'opportunité d'une remise à plat des champs de forces macromoléculaires minimalistes ? Peut-on envisager des fonctions d'énergie potentielle moins approximatives et donc, en principe, plus générales et plus fiables, quitte à revoir nos ambitions en matière d'échelles de temps et de taille ?

Enfin, en ce qui concerne la dynamique moléculaire quantique, si les avancées technologiques dans le domaine du traitement numérique de l'équation (2) nous ont permis de faire un grand saut au cours des trente dernières années, la taille des molécules pouvant être étudiées aujourd'hui avec des méthodes purement quantiques reste très modeste (par rapport au nombre d'atomes les composant). Même si l'avenir laisse entrevoir de nouvelles avancées technologiques avec de nouvelles générations d'ordinateurs, notamment les ordinateurs dits quantiques, cette puissance de calcul pourrait ne pas être suffisante pour traiter tous les degrés de liberté d'une molécule, même de taille modeste, à savoir une centaine d'atomes. On peut se demander s'il est vraiment nécessaire de traiter toutes les dimensions. Il n'y a pas de réponse générale à cette question. Les phénomènes quantiques sont liés au caractère ondulatoire de la fonction caractérisant l'état de la matière microscopique. La délocalisation spatiale de la fonction d'onde est en même temps le talon d'Achille de la méthode quantique et la source de nouvelles découvertes potentielles liées à notre compréhension de la réaction chimique et à l'exploitation des nouveaux matériaux qui en résulteraient. Une chose est sûre : les atomes et les molécules sont des objets quantiques. Une nouvelle théorie, qui permettrait à la fois de combler l'écart existant encore entre la dynamique moléculaire classique et quantique, et qui pourrait finalement nous expliquer le passage du monde microscopique au monde macroscopique, est peut-être nécessaire.

Note et références

- (1) Le *petascale* correspond à un quadrillion d'opérations (10^{15}) à virgule flottante par seconde. L'*exascale*, c'est mille fois plus, soit un quintillion (10^{18}).
- [1] Lasorne B., Gatti F., Balochta E., Meyer H.-D., Desouter-Lecomte M., Cumulative isomerization probability by various transition state wave packet methods including the MCTDH algorithm. Benchmark HCN-CN-H isomerization, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, p. 644.
- [2] Marquardt R., Quack M., Global analytical potential energy surfaces for high-resolution molecular spectroscopy and reaction dynamics, in *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, M. Quack, F. Merkt (eds), John Wiley, **2011**, chap. 13, p. 511-550.
- [3] Gatti F., Jung C., Exact and constrained kinetic energy operators for polyatomic molecules: The polyspherical approach, *Phys. Rep.*, **2009**, *484*, p. 1.
- [4] Ndong M., Joubert-Doriot L., Meyer H.-D., Nauts A., Gatti F., Lauvergnat D., Automatic computer procedure for generating exact and analytical kinetic energy operators based on the polyspherical approach, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, p. 034107.
- [5] Launay J., Molecular collision processes. I. Body-fixed theory of collisions between two systems with arbitrary angular momenta, *J. Phys. B*, **1977**, *10*, p. 3665.
- [6] Marquardt R., Sanrey M., Gatti F., Le Quéré F., Full dimensional quantum dynamics of vibrationally highly excited NHD₂, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, p. 174302.
- [7] Lemoine D., Discrete cylindrical and spherical Bessel transforms in non-direct product representations, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *224*, p. 483.
- [8] Meyer H.-D., Gatti F., Worth G.A., *Multidimensional Quantum Dynamics*, Wiley-VCH, **2009**.
- [9] Gindensperger E., Meier C., Beswick J.A., Mixing quantum and classical dynamics using Bohmian trajectories, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, p. 9369.
- [10] Cederbaum L.S., Gindensperger E., Burghardt I., Short-time dynamics through conical intersections in macrosystems, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, p. 113003.

- [11] Alder B.J., Wainwright T.E., Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *27*, p. 1208.
- [12] Verlet L., Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.*, **1967**, *159*, p. 98.
- [13] Gumbart J., Trabuco L.G., Schreiner E., Villa E., Schulten K., Regulation of the protein-conducting channel by a round ribosome, *Structure*, **2009**, *17*, p. 1453.
- [14] Zhao G., Perilla J.R., Yufenyuy E.L., Meng X., Chen B., Ning J., Ahn J., Gronenborn A.M., Schulten K., Aiken C., Zhang P., Structure of the mature HIV-1 capsid by cryo-EM and all-atom molecular dynamics simulation, *Nature*, **2013**, *497*, p. 643.
- [15] Mei C., Sun Y., Zheng G., Bohm E.J., Kalé L.V., Phillips J.C., Harrison C., Enabling and scaling biomolecular simulations of 100 million atoms on petascale machines with a multicore-optimized message-driven runtime, *Proceedings of the 2011 ACM/IEEE Conference on Supercomputing*, **2011**, p. 12-18.
- [16] Bowman G.R., Voelz V.A., Pande V.S., Atomistic folding simulations of the five helix bundle protein λ_{6-85} , *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 664.
- [17] Liu Y., Strümpfer J., Freddolino P.L., Gruebele M., Schulten K., Structural characterization of λ -repressor folding from all-atom molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, p. 1117.
- [18] Lindorff-Larsen K., Piana S., Dror R.O., Shaw D.E., How fast-folding proteins fold, *Science*, **2011**, *334*, p. 517.
- [19] Dehez F., Pebay-Peyroula E., Chipot C., Binding of ADP in the mitochondrial ADP/ATP carrier is driven by an electrostatic funnel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 12725.
- [20] Delemotte L., Tarek M., Klein M.L., Amaral C., Treptow W., Intermediate states of the Kv1.2 voltage sensor from atomistic molecular dynamics simulations, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2011**, *108*, p. 6109.
- [21] Jensen M.Ø., Jogini V., Borhani D.W., Leffler A.E., Dror R.O., Shaw D.E., Mechanism of voltage gating in potassium channels, *Science*, **2012**, *336*, p. 229.
- [22] Nury H., Poitevin F., Renterghem C.V., Changeux J.P., Corringer P.J., Delarue M., Baaden M., One-microsecond molecular dynamics simulation of channel gating in a nicotinic receptor homologue, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, p. 6275.
- [23] Hémin J., Maigret B., Tarek M., Escriet C., Fourmy D., Chipot C., Probing a model of a GPCR/ligand complex in an explicit membrane environment: The human cholecystokinin-1 receptor, *Biophys. J.*, **2006**, *90*, p. 1232.
- [24] Brannigan G., LeBard D.N., Hémin J., Eckenhoff R., Klein M.L., Multiple binding sites for the general anesthetic isoflurane identified in the nicotinic acetylcholine receptor transmembrane domain, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, p. 14122.
- [25] McCammon J.A., Gelin B.R., Karplus M., Dynamics of folded proteins, *Nature*, **1977**, *267*, p. 585.
- [26] McCammon J., Molecular dynamics study of the bovine pancreatic trypsin inhibitor, *Report of the 1976 workshop Models for protein dynamics*, Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire, H.J.C. Berendsen (ed.), Université de Paris IX, France, **1977**, p. 137-152.
- [27] van Gunsteren W.F., Bakowies D., Baron R., Chandrasekhar I., Christen M., Daura X., Gee P., Geerke D.P., Glättli A., Hünenberger P.H., Kastenholz M.A., Oostenbrink C., Schenk M., Trzesniak D., van der Vegt N.F.A., Yu H.B., Biomolecular modeling: goals, problems, perspectives, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 4064.



R. Marquardt



J. Hémin



F. Dehez



C. Chipot

Roberto Marquardt est professeur au Laboratoire de Chimie Quantique de l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg¹.

Jérôme Hémin est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Biochimie Théorique de l'Institut de Biologie Physico-Chimique².

François Dehez est chargé de recherche CNRS et **Christophe Chipot**, directeur de recherche, au Laboratoire International Associé CNRS-UIUC³.

¹ Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, BP 296/R8, F-67008 Strasbourg Cedex.

Courriel : roberto.marquardt@unistra.fr

² Laboratoire de Biochimie Théorique, UPR 9080 CNRS, Institut de Biologie Physico-Chimique, 13 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.

Courriel : jerome.hemin@ibpc.fr

³ Laboratoire International Associé CNRS-University of Illinois, Urbana-Champaign, UMR 7565, Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
Courriels : francois.dehez@univ-lorraine.fr ; christophe.chipot@univ-lorraine.fr

La thermodynamique moléculaire

Comprendre les interactions et les propriétés des liquides ioniques

Agílio A.H. Pádua

Résumé

La thermodynamique moléculaire est essentiellement l'application de la mécanique statistique au calcul de grandeurs thermodynamiques et de transport de fluides ou de matériaux. Par rapport à la thermodynamique classique, qui est générale et macroscopique, elle part d'une connaissance des structures et des interactions à l'échelle moléculaire pour atteindre des grandeurs importantes pour la chimie, l'ingénierie, les sciences de l'environnement et du vivant. Les grandes évolutions des dernières années ont été la montée en puissance de la chimie quantique, qui est la base pour décrire les interactions moléculaires, et de la simulation moléculaire, qui permet d'étudier le comportement collectif de plusieurs milliers de particules. Quelques exemples issus du domaine des liquides ioniques permettront d'illustrer le rôle exploratoire et créatif de la simulation moléculaire dans l'étude de ces nouveaux et fascinants liquides.

Mots-clés

Thermodynamique, simulation moléculaire, forces intermoléculaires, liquides ioniques.

Abstract

Molecular thermodynamics: understanding the interactions and properties of ionic liquids

Molecular thermodynamics is essentially the application of statistical mechanics to calculate thermodynamic and transport properties of fluids and materials. Compared to classical thermodynamics, which is general and macroscopic, molecular thermodynamics is based on an understanding of the structures and interactions at the molecular level, to model important quantities and phenomena in chemistry, engineering, environmental and life sciences. Major developments of recent years have been the advances in theoretical chemistry, which is necessary to describe intermolecular forces, and molecular simulation, which allows to study the collective behaviour of many thousands of particles. Some examples from an area that is active today, the field of ionic liquids, will illustrate the exploratory role of molecular simulation in the discovery of the fascinating properties of these new liquids.

Keywords

Thermodynamics, molecular simulation, intermolecular forces, ionic liquids.

La thermodynamique moléculaire a été définie en 1979 par John Prausnitz dans un article paru dans *Science* comme « *une synthèse de thermodynamique classique et statistique, physique moléculaire et chimie-physique, avec pour principal domaine d'application le calcul de grandeurs thermodynamiques nécessaires au design et à l'optimisation de procédés chimiques* » [1]. À ce champ d'études, on peut ajouter celui des propriétés de transport – viscosité, conductivité thermique et électrique, coefficients de diffusion – qui constituent une problématique très proche. En effet, qu'il s'agisse de propriétés d'équilibre ou de transport, les liens entre les interactions et structures à l'échelle moléculaire et les grandeurs macroscopiques des fluides ou des matériaux se basent sur des théories et des modèles voisins, et dans les laboratoires de la discipline, on trouve souvent côte à côte des appareillages pour mesurer les deux types de grandeur.

La définition de Prausnitz souligne des points très importants, dont la connexion entre des aspects fondamentaux en physique et chimie, et les applications en ingénierie. La thermodynamique moléculaire s'insère dans un vaste domaine interdisciplinaire qui se consacre à l'étude de phénomènes à de multiples échelles, allant de la molécule jusqu'au procédé. En amont, on trouve la description des interactions et des structures des molécules, et ici la thermodynamique moléculaire se base sur la chimie quantique et sur la physique moléculaire. La description des phases condensées et des

interfaces requiert la prise en compte du comportement collectif d'un grand nombre de molécules, et ici nous sommes à la frontière de la mécanique statistique et de la physique de la matière condensée. En aval, à l'échelle du procédé, les liens se font avec la mécanique des fluides, les transferts thermiques et entre phases.

Les relations de la thermodynamique moléculaire avec l'ingénierie, la biologie ou les sciences de l'environnement offrent des défis et des opportunités pour faire avancer les connaissances. Mais la thermodynamique court le risque d'être vue comme étant uniquement au service de ces disciplines. Le caractère général de la thermodynamique classique peut aussi laisser supposer que tout a déjà été découvert dans la discipline, et qu'à présent, il est uniquement question de collecter des données et de les systématiser par des corrélations (une analyse intéressante à propos de la thermochimie selon ces termes a été publiée en introduction d'un numéro spécial du *Journal of Chemical Thermodynamics* [2]). Ce serait comme dire que la chimie théorique est une discipline morte parce que sa loi fondamentale, l'équation de Schrödinger, a été établie il y a presque 90 ans. Ce cliché que la thermodynamique est juste un outil pour d'autres domaines en chimie, biologie ou en sciences des matériaux doit être combattu. Si, évidemment, les lois fondamentales restent indiscutables, il y a de nombreuses questions ouvertes dans la discipline : nous n'arrivons pas encore

à décrire avec rigueur les interactions moléculaires et nous ne sommes pas capables de bien modéliser les systèmes complexes, impliquant des phénomènes à de multiples échelles.

La thermodynamique moléculaire est concernée par les échelles microscopiques, allant de l'atome à un ensemble de molécules ou macromolécules qui représentent une phase fluide ou un matériau, comportant éventuellement des hétérogénéités, des surfaces et interfaces, de l'auto-organisation, du confinement. C'est une sous-discipline relativement récente car elle requiert une description la plus fidèle possible des forces d'interaction entre les molécules, et aussi la possibilité de modéliser toute la complexité du comportement collectif d'un grand nombre de particules. La combinaison de méthodes théoriques issues de la chimie quantique et de la mécanique statistique et de moyens de calcul suffisamment performants pour aborder ces deux aspects est disponible essentiellement depuis la fin des années 1980. D'un point de vue expérimental, on constate aussi que les laboratoires de thermodynamique chimique, qui utilisent traditionnellement la calorimétrie, l'électrochimie ou les mesures d'équilibres entre phases, associent de plus en plus des techniques permettant d'accéder directement à l'échelle moléculaire, comme la spectroscopie ou les méthodes structurales de diffusion de neutrons ou de rayons X.

La thermodynamique moléculaire est assez mal représentée en termes d'ouvrages académiques, et pas seulement en France. Une conséquence de ce manque de lisibilité est qu'elle est abordée dans l'enseignement supérieur selon les perspectives des chimistes, des physiciens ou des ingénieurs, mais rarement de façon vraiment pluridisciplinaire. On trouvera une bibliographie utile à la fin de cet article. Il est fort intéressant de constater que la majorité des auteurs de ces ouvrages ont travaillé, ou travaillent, dans des départements de « Chemical Engineering ».

Concernant les états de la matière, c'est l'état liquide qui est le plus intéressant pour la thermodynamique moléculaire. Dans les gaz, les molécules se déplacent loin les unes des autres, avec des interactions peu fréquentes, et dans les solides cristallins, les molécules sont bien organisées dans des réseaux périodiques, où elles vibrent mais ne se déplacent pas. L'état liquide est bien plus complexe car les molécules sont au contact, mais la structure d'un liquide est désordonnée et dynamique. Une des problématiques majeures de la thermodynamique moléculaire a été de décrire la structure complexe des phases liquides à partir d'un modèle pour les interactions. Une fois que nous connaissons les interactions et la structure microscopique, nous pouvons calculer les grandeurs thermodynamiques.

Jusqu'aux années 1980, les principaux efforts de recherche se sont concentrés sur les théories de l'état liquide, telles que les théories d'équations intégrales ou les modèles réticulaires (de type Ising ou Flory-Huggins). Selon la complexité des modèles qui représentent les molécules ou les ions – sphères dures ou de Lennard-Jones, présence de charges ou de dipôles électrostatiques –, il a été possible de résoudre analytiquement ou numériquement (en s'appuyant sur différentes approches théoriques), même pour des molécules polyatomiques à condition qu'elles soient petites et rigides. Les avancées en termes de compréhension physico-chimique ont été très importantes, mais les modèles moléculaires restaient trop simplistes pour représenter des systèmes réels intéressants, comme les biomolécules, les mélanges complexes ou auto-organisés.

L'avènement des méthodes de simulation moléculaire a permis de lever ce verrou. La simulation est peut-être une

méthode moins « noble » que de la vraie théorie, mais il s'agit quand même de mécanique statistique (numérique). Elle permet de calculer la structure microscopique et la dynamique d'un grand nombre de molécules, entre dix mille et quelques millions, tout en respectant les ensembles statistiques qui correspondent à des conditions thermodynamiques bien définies : énergie et entropie sont toutes les deux présentes et œuvrent pour emmener le système vers l'équilibre. Les molécules peuvent être représentées par des modèles réalistes, avec des conformations flexibles, une délocalisation de la charge électrostatique, et chaque atome décrit par des paramètres propres. Des fluides, des métaux, des verres, des macromolécules peuvent être modélisés. Donc, le principal obstacle à l'avancement des connaissances réside dans une description imparfaite des interactions. Cet aspect est un sujet de recherche où d'importants progrès ont lieu actuellement, fruits d'évolutions remarquables dans la chimie quantique, qui permet de traiter des systèmes de plus en plus complexes et de calculer de plus en plus rigoureusement des interactions faibles.

Le but est ici d'illustrer par des exemples récents comment la thermodynamique moléculaire, *via* des méthodes de chimie quantique et de simulation moléculaire, a pu contribuer à des découvertes et à améliorer largement notre compréhension d'une nouvelle classe de substances : les liquides ioniques.

Chimie quantique et thermochimie

Même si on s'intéresse à l'état liquide, il est important de souligner qu'une évolution notable dans le domaine de la thermodynamique est liée à la possibilité de calculer les propriétés de gaz idéal par des méthodes de chimie quantique. Il existe des méthodes de chimie quantique *ab initio* capables de résoudre presque exactement l'équation de Schrödinger, mais elles sont trop coûteuses en moyens de calcul pour être appliquées, sauf pour les molécules les plus simples. Une alternative intéressante est l'utilisation de méthodes composées, qui emploient une stratégie assez intelligente pour atteindre une bonne prévision de grandeurs thermo-chimiques. Ces méthodes utilisent une série de calculs avec des théories ayant des degrés d'approximation progressifs, et aussi avec des bases (représentations des orbitales atomiques) de tailles différentes, pour ensuite extrapoler vers ce qui serait le résultat d'une résolution exacte de la fonction d'onde. Ce sont des méthodes paramétrées. La justesse des prévisions de grandeurs thermo-chimiques (énergies d'atomisation, enthalpies de formation ou de réaction) par les meilleures méthodes quantiques composées est bien établie sous le seuil de $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et pour de petites molécules, même sous la barre de $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces niveaux de précision sont comparables aux incertitudes expérimentales [3].

Ces grandeurs thermo-chimiques sont des grandeurs de gaz idéal, et on pourrait penser qu'elles sont moins importantes pour des applications à des systèmes réels. Ceci n'est pas exact. D'abord, beaucoup de phénomènes importants ont lieu dans des états de gaz dilué, par exemple en chimie atmosphérique avec les réactions entre espèces radicalaires ou ionisées, discipline si importante dans le contexte actuel du réchauffement climatique. Ensuite, même lorsqu'on veut calculer des grandeurs de changement entre deux états thermodynamiques distincts en température et en pression, par exemple, il est logique d'emprunter la route suivante pour aller des conditions initiales (T_i, p_i) aux conditions finales (T_f, p_f) : 1) prendre un modèle de thermodynamique non

idéale (comme une équation d'état) pour lier l'état (T_i, p_i) à l'état de gaz idéal à la même température (T_i, p^0) ; 2) effectuer des calculs de gaz idéal pour tenir compte de l'effet de changement de température entre (T_i, p^0) et (T_f, p^0) , cette étape concerne tous les termes intramoléculaires qui sont correctement estimés par chimie quantique ; 3) utiliser le modèle non idéal pour arriver aux conditions finales sur une isotherme entre (T_f, p^0) et (T_f, p_f) . Donc, même pour le cas général du calcul de transformations thermodynamiques, avec ou sans réaction chimique, la connaissance des propriétés de gaz idéal est essentielle.

Phases condensées

Plusieurs stratégies permettent de traiter les phases condensées en chimie quantique. Les méthodes de solvant implicite, dans lesquelles le milieu est représenté par un continuum diélectrique, peuvent rendre compte de certains effets sur la structure électronique du soluté traitée par l'équation de Schrödinger. Mais ces modèles ne traitent pas les changements entropiques dus aux réorganisations du solvant en présence du soluté, notamment importants pour l'effet hydrophobe [4] selon lequel la solubilité de composés non polaires dans l'eau est régie non pas par des termes énergétiques, mais par le coût entropique lié à la création d'une cavité très ordonnée de molécules d'eau autour du soluté hydrophobe. Le problème avec les méthodes de solvant implicite est donc qu'il manque l'entropie configurationnelle pour l'ensemble des molécules qui déterminent le processus étudié.

Néanmoins, ces méthodes de solvant implicite peuvent servir de base pour établir des relations quantitatives structure/propriété (QSPR). Les méthodes QSPR consistent en des corrélations entre des descripteurs obtenus par la chimie théorique (distributions de charges sur les molécules, surface accessible au solvant, etc.) et les propriétés que l'on souhaite prédire. Un grand nombre de ces descripteurs moléculaires peut être obtenu, mais seuls certains seront significatifs pour déterminer une propriété donnée. Il faut trouver les coefficients respectifs par des techniques statistiques sur un groupe de molécules pour lesquelles les propriétés sont bien connues (le « *training set* »), et ensuite valider la capacité de prévision de la méthode sur des molécules qui n'ont pas été prises en compte dans le paramétrage (le « *test set* »). Les méthodes QSPR sont applicables pour prédire l'activité pharmaceutique ou chimique de composés. Une méthode de type solvant implicite avec une certaine philosophie QSPR qui a été spécifiquement construite pour prédire les grandeurs thermodynamiques de mélanges liquides est la méthode COSMO-RS [5], basée sur le calcul des densités de charge de segments de la surface des molécules qui se trouvent au contact dans un mélange.

Ce type de méthode requiert des calculs de structure électronique peu coûteux et peut donner des estimations raisonnables de propriétés thermodynamiques. Néanmoins, ces méthodes semi-empiriques ne dévoilent pas toute la richesse et la sophistication des comportements à l'échelle microscopique dans un liquide ou dans un mélange, et n'aident donc pas à la compréhension physico-chimique de la structure et des interactions dans ces systèmes.

Les méthodes périodiques de dynamique moléculaire quantique, de type Born-Oppenheimer ou Car-Parrinello, permettent de modéliser des liquides, des matériaux ou des interfaces en générant des trajectoires de tous les atomes du système, car les forces sont calculées à chaque pas de

temps par une méthode quantique, telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des conditions périodiques permettent de simuler des phases condensées virtuellement continues. Le gros avantage de ces méthodes est la possibilité de représenter des actes chimiques, et donc la réactivité. Mais ce sont des techniques coûteuses, et il en résulte que les échelles de taille et de temps pendant une trajectoire complète sont trop courtes pour beaucoup de problèmes. De plus, les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger sont encore déficientes pour reproduire des interactions faibles de type dispersion (les forces de London) qui sont essentielles pour déterminer les propriétés thermodynamiques, les propriétés de transport de fluides et celles aux interfaces. Ce champ est actuellement en fort développement.

Les méthodes mixtes QM/MM (mécanique quantique/mécanique moléculaire) où la partie centrale du problème, donc le soluté et les molécules de solvant voisines, est traitée explicitement par des méthodes de structure électronique et les molécules de solvant plus éloignées par un modèle de dynamique moléculaire classique, offrent un compromis intéressant pour bon nombre de situations.

Pour le calcul de propriétés thermodynamiques et de transport de phases liquides, avec ou sans interface explicite, les techniques de simulation moléculaire classique sont encore les méthodes de choix. En acceptant un degré d'empirisme dans la modélisation des interactions par des potentiels intermoléculaires, de type Lennard-Jones ou autres, il est possible de représenter correctement les forces répulsives et de dispersion avec un champ de forces classique.

Un champ de forces moléculaire contient des termes énergétiques pour les étirements des liaisons covalentes, les flexions des angles de valence, les torsions autour de liaisons qui déterminent les conformations des molécules et aussi des interactions dites non liées. Ces dernières incluent des potentiels interatomiques de répulsion et de dispersion, des charges partielles électrostatiques placées sur les atomes, ou encore des effets de polarisation considérés explicitement par des charges fluctuantes ou des multipôles induits. Un tel champ de forces contient un grand nombre de paramètres, mais une grande partie d'entre eux peut être obtenue par des méthodes de chimie quantique. C'est le cas des constantes de force de vibration et des distances ou angles d'équilibre, des profils d'énergie potentielle de torsion, des charges électrostatiques ou des polarisabilités. Ce sont les paramètres liés aux interactions répulsives et dispersives qui sont normalement ajustés sur des données thermodynamiques, par exemple la densité du liquide sur la ligne de saturation ou l'enthalpie de vaporisation. Les densités permettent de caler l'échelle de taille des atomes et les enthalpies de vaporisation donnent accès à l'échelle d'énergie, donc à la profondeur du puits attractif.

Des champs de forces classiques existent aussi pour des matériaux métalliques [6] ou semi-conducteurs [7]. Ce sont des modèles non additifs car l'énergie d'un ensemble d'atomes dépend de la densité locale. Certains champs de forces réactifs, basés sur la notion d'ordre de liaison [8], permettent de représenter des réactions chimiques.

La polyvalence des méthodes de dynamique moléculaire a permis de développer des logiciels puissants, stables, bien documentés et facilement disponibles pour la communauté. Certains logiciels sont plus axés vers les systèmes biologiques et disposent de nombreuses fonctionnalités pour préparer les systèmes, calculer une variété de grandeurs,

comme des énergies libres, et exploiter les résultats. Par contre, ces logiciels sont généralement pauvres en termes de formes fonctionnelles pour les champs de forces, limités souvent à des modèles Lennard-Jones plus Coulomb (avec les termes intramoléculaires de liaisons covalentes, angles de valence et dièdres de torsion). D'autres logiciels, plus axés vers les matériaux, incorporent des modèles d'interaction très variés, pour des molécules mais aussi pour des métaux, verres, nanocarbones, etc. Une évolution actuelle concerne l'usage de plus en plus systématique de champs de forces polarisables, *via* des dipôles de Drude, des charges fluctuantes ou des développements en multipôles.

Les liquides ioniques

La thématique des liquides ioniques (voir *encadré*) à température ambiante est un excellent cas d'étude pour analyser l'état actuel de la thermodynamique moléculaire.

Les liquides ioniques auraient pu rester des curiosités de laboratoire, mais leurs propriétés physiques et chimiques sont très intéressantes pour un grand nombre d'applications, procédés de catalyse, séparation ou pour des dispositifs électrochimiques, etc. Si on veut passer de l'échelle du laboratoire à celle du procédé industriel, il faut franchir toutes les étapes de *scale-up*, et pour cela avoir une très bonne connaissance des propriétés thermodynamiques et de transport de ces nouveaux fluides. Certaines de ces propriétés (stabilité, chaleurs de réaction, constantes d'équilibre, solubilité, viscosité) sont importantes à l'échelle du laboratoire, aussi bien pour les étapes de réaction que de séparation, mais dans la plupart des cas, il suffit de les connaître approximativement. Par contre, pour concevoir ou optimiser un procédé à l'échelle industrielle, il est nécessaire de caractériser précisément un grand nombre de grandeurs. De plus, pour qu'il soit possible de concevoir un liquide ionique aux propriétés optimales, il faut chercher à établir des relations structure/propriétés, ce qui requiert une compréhension au niveau de la physico-chimie, tout particulièrement de la thermodynamique moléculaire.

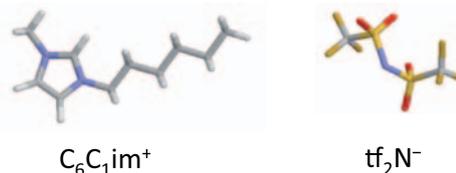
C'est ce besoin qui a conduit la communauté des chimistes étudiant les liquides ioniques à établir au début des années 2000 des contacts avec des groupes de physico-chimistes pour améliorer la compréhension des phénomènes de base, mais aussi pour obtenir les informations, expérimentales et par modélisation, nécessaires à l'utilisation de ces solvants et milieux réactionnels prometteurs.

Dans les domaines d'applications les plus importants de la thermodynamique moléculaire, comme les procédés dans des solvants organiques traditionnels, il existe une énorme quantité d'informations expérimentales. De son côté, la simulation moléculaire fournit une vision microscopique qui permet d'interpréter le comportement de certaines propriétés, et l'élaboration des modèles s'appuie sur ces bases de données. Par contre, les données expérimentales n'existaient simplement pas pour les liquides ioniques ! Dans ce champ d'étude, simulation et expérimentation avancent de pair et il y a un besoin énorme d'innovation.

Lorsque nous parlons de liquides ioniques, nous nous intéressons aux systèmes dans lesquels les ions restent largement les constituants majoritaires. En effet, lorsque les liquides ioniques sont dilués dans un solvant moléculaire, nous nous déplaçons vers le domaine des électrolytes ou des tensioactifs en solution selon le cas, car la structure moléculaire de certains liquides ioniques est très proche de celle de tensioactifs ioniques (une tête chargée avec une chaîne

Les liquides ioniques

Les liquides ioniques [a-b] sont des sels constitués de gros ions organiques qui ont un point de fusion en dessous de 100 °C. On connaît depuis longtemps des sels liquides à température ambiante, mais les composés de ce type, stables à l'air et à l'eau, sont plus récents. Ils sont formés d'ions volumineux, de forme asymétrique, flexibles, avec délocalisation de la charge électrostatique, ou une combinaison de ces facteurs. Ces caractéristiques contribuent à rendre la cristallisation difficile. Les structures chimiques les plus courantes pour les liquides ioniques sont les sels d'alkylimidazolium, composés de cations 1-héxyl-3-méthylimidazolium et d'anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (CF_3SO_2) $_2\text{N}^-$.



Le cation contient une chaîne latérale alkyle assez longue, qui constitue une partie non polaire, et la charge positive est délocalisée sur le cycle aromatique imidazolium. L'anion voit sa charge négative distribuée sur les quatre atomes d'oxygène et sur l'azote central. Les deux ions ont une grande flexibilité conformationnelle. Ces deux ions combinés donnent un liquide avec un point de fusion inférieur à 0 °C.

Certains liquides ioniques sont très stables thermiquement et chimiquement, et ont aussi une large fenêtre électrochimique. En tant que sels, ils ne sont pas volatils (leur pression de vapeur est virtuellement nulle à des températures proches de l'ambiante). Il est possible de préparer des liquides ioniques en combinant des cations et anions de familles différentes et en modifiant des groupes fonctionnels dans leurs structures chimiques. On peut ainsi créer un nombre considérable de liquides ioniques avec des propriétés ajustables par toutes ces possibilités de variation structurelle. Les sels sont essentiellement insolubles dans des phases organiques peu polaires et certains liquides ioniques sont aussi hydrophobes. Ces propriétés ont conduit à considérer les liquides ioniques comme « designer solvents », avec des propriétés ajustables en fonction des applications souhaitées. Ils offrent aussi des possibilités de recyclage au vu de leurs stabilité, non-volatilité et immiscibilité dans d'autres solvants.

En effet, les liquides ioniques peuvent être intéressants par leurs propriétés physiques (en tant que fluide optique, thermique ou hydraulique), physico-chimiques (en tant que solvant, absorbant, extractant, lubrifiant, électrolyte), ou même par une intervention directe dans les réactions chimiques (comme piègeur d'acide ou catalyseur). Le domaine de recherche des liquides ioniques est en grand essor depuis une décennie et plusieurs procédés industriels ont été mis au point, notamment le procédé BASIL™ de BASF. En France, Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, est un des pionniers des liquides ioniques, avec la mise au point à l'IFPEN d'un procédé de dimérisation des oléfines par catalyse biphasique employant des liquides ioniques.

[a] Welton T., Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 2071.

[b] Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2008**.

alkyle relativement longue, et un contre-ion de forme plus compacte).

Si les chaînes latérales sont trop longues, les composés auront tendance à former des mésophases et nous nous trouvons dans le domaine des cristaux liquides. Si à l'autre extrême, les chaînes latérales sont trop courtes, nous nous trouvons avec un sel organique dont la structure ressemblera beaucoup à un sel inorganique fondu à haute température. Dans ces deux cas extrêmes, les températures de fusion sont relativement élevées car ces composés parviennent assez

facilement à cristalliser et par conséquent ne répondent pas vraiment à la définition, arbitraire certes, de ce qu'est un liquide ionique (point de fusion sous 100 °C).

Les composés les plus intéressants sont ceux avec des chaînes non polaires de longueur intermédiaire. Leurs points de fusion sont normalement plus bas, car ces composés trouvent plus difficilement des structures cristallines énergétiquement stables. Il y aura alors un équilibre entre les forces de Coulomb et de van der Waals, et les composés auront donc des comportements plus nuancés et moins facilement catégorisables.

Simulation des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des fluides relativement visqueux et, en tant que sels fondus, fortement structurés en comparaison avec la plupart des liquides moléculaires. Les charges électrostatiques des ions imposent une structure caractéristique dictée par l'électroneutralité. Dans un liquide ionique, chaque ion est en première couche entouré d'ions de signe opposé, entre quatre et six, et ensuite de couches successives, de moins en moins ordonnées, d'ions de charge alternée. Ces effets d'ordre local imposés par les forces de Coulomb ont une portée plus importante que dans les liquides moléculaires en général.

Pour représenter de manière adéquate les liquides ioniques, les systèmes simulés (avec conditions périodiques) doivent contenir de 500 à 1 000 paires d'ions, donc 30 000 à 50 000 atomes. Les trajectoires (après équilibration) doivent atteindre de l'ordre de 1 ns pour le calcul de propriétés structurales et énergétiques, ou de l'ordre de 10 ns pour des grandeurs dynamiques. Les boîtes cubiques de simulation font jusqu'à 10 nm de côté. Les interactions électrostatiques, de longue portée, doivent être traitées de manière rigoureuse, ce qui requiert des techniques lourdes en temps de calcul (somme d'Ewald). Ce sont donc des systèmes trop gros pour les méthodes quantiques. Néanmoins, quelques travaux de dynamique moléculaire quantique sous conditions périodiques ont été menés, mais avec un petit nombre d'ions (entre 8 et 40 paires) et sur de courts intervalles de temps (jusqu'à 10 ps) [9]. Ces simulations quantiques sont utiles pour étudier certains effets très locaux, comme les liaisons hydrogène ou le transfert de protons dans des liquides ioniques protiques.

Énergie de cohésion

Une des questions importantes pour les liquides ioniques est leur énergie de cohésion. La pression de vapeur très faible des liquides ioniques rend difficiles certaines déterminations expérimentales, comme des mesures de pression de vapeur ou d'enthalpie de vaporisation, qui sont utilisées pour évaluer des propriétés de saturation de liquides moléculaires. Ces mesures requièrent aussi des sels très purs, au risque de mesurer la vaporisation des impuretés, mais ont été réalisées par quelques groupes [10]. L'énergie de cohésion est liée au volume libre ; c'est donc une grandeur importante pour comprendre les processus de solvation, les propriétés mécaniques (compressibilité) et de transport.

Lorsque les liquides ioniques se vaporisent, ce sont des paires d'ions qui constituent la phase vapeur, du moins à des températures modérées. Ainsi, l'énergie de cohésion ne revient pas à séparer des ions individuels (ce processus correspondrait plutôt à l'énergie réticulaire du cristal). Un apport important de la simulation moléculaire dans la compréhension de la nature

de l'énergie de cohésion [11] a été de pouvoir décomposer l'enthalpie de vaporisation en une partie due aux interactions de Coulomb et une partie de van der Waals [12]. Ce découpage a révélé des surprises car on s'attendait à une prédominance de l'attraction électrostatique dans l'énergie de cohésion. Or, il y a un équilibre entre les termes de Coulomb et de van der Waals.

Les résultats obtenus sur une famille de liquides ioniques avec cations ayant des chaînes alkyle latérales de longueur variable ont révélé un comportement contre-intuitif. Il était raisonnable d'estimer qu'en augmentant la longueur des chaînes alkyle, et donc en diluant les charges électrostatiques dans le système, l'énergie de cohésion diminuerait. Or c'est le contraire : avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle latérale sur le cation, la contribution van der Waals augmente et devient dominante, tandis que la contribution coulombienne reste sensiblement constante [12] (voir *tableau*). Ainsi, l'énergie de cohésion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle à cause des termes de van der Waals.

Tableau - Énergies internes de vaporisation à 298 K calculées par simulation moléculaire [12] avec un champ de forces atomistique spécifique pour les liquides ioniques [13]. Les valeurs sont en accord avec l'expérimentation.

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}}U$	Coul	vdW
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	157	62	91
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	171	70	100
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	182	74	110
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	198	69	120

Ce comportement illustre bien la sophistication et la subtilité de certains effets dans les liquides ioniques. La conséquence de la complexité de leurs structures et interactions est qu'il n'est pas facile de prédire leurs propriétés. Il est indispensable d'avoir une description fine et rigoureuse de leurs interactions sous peine d'arriver à des conclusions erronées.

Hétérogénéité structurale

Comme indiqué ci-dessus, la structure des phases liquides ioniques est régie par l'organisation des charges ioniques qui doivent respecter l'électroneutralité. De cette force résulte une structure bien caractéristique de tout sel fondu, illustrée dans la *figure 1* par les fonctions de distribution radiale entre centres de gravité des ions d'un liquide ionique. On voit à de courtes distances un premier pic correspondant à la présence de premiers voisins qui sont toujours des ions de charge opposée. Apparaissent ensuite des pics correspondant aux plus probables distances entre ions de même charge. Ces deux types de corrélation, entre contre-ions et co-ions, sont en opposition de phase. Avant tout autre argument, un liquide ionique doit obéir à cette structure forte qui lui est imposée par les interactions de Coulomb.

Les liquides ioniques contiennent non seulement des groupements chargés, mais aussi des groupements non polaires comme des chaînes alkyle qui peuvent atteindre des longueurs significatives. Les questions qui se posent alors sont : où se trouvent ces chaînes dans cette organisation des charges ? Et quels effets ont-elles sur la structure du liquide ionique ? Plusieurs informations expérimentales indirectes

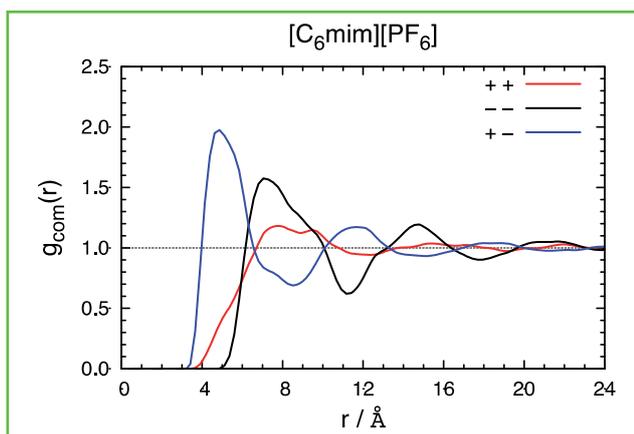


Figure 1 - Fonctions de distribution radiale entre ions d'un liquide ionique obtenues par dynamique moléculaire.

Ces fonctions traduisent la probabilité de trouver une paire d'ions à une certaine distance, par rapport à la densité moyenne du liquide. Vu que le liquide est désordonné à de longues distances, ces fonctions tendent vers l'unité. À courtes distances, des pics et creux indiquent des corrélations spatiales importantes.

semblaient indiquer que les liquides ioniques auraient une structure hétérogène à l'échelle microscopique. Par exemple, des phases stationnaires pour chromatographie constituées de liquides ioniques sont capables de séparer avec une bonne résolution aussi bien des composés polaires qu'apolaires (comme la série des n-alkanes) [14]. Ainsi, des molécules sondes ont révélé, par leur fluorescence, la présence d'environnements de solvation persistants, typiques de milieux auto-organisés [15].

Des configurations, obtenues par simulation moléculaire, de liquides ioniques contenant des chaînes alkyle de différentes longueurs montrent une ségrégation entre des régions non polaires formées par agrégation des chaînes alkyle, et des régions ioniques constituées par les têtes chargées des ions, comme illustré dans la figure 2. La structure observée est analogue à la microséparation de phases connue dans des copolymères diblocs constitués de groupements antagonistes.

Le facteur de structure d'une série de liquides ioniques avec des chaînes alkyle de longueurs différentes a été calculé à partir de trajectoires de dynamique moléculaire. Des pré-pics à courte distance réciproque indiquent la présence d'ordre à moyenne portée et permettent une estimation de la longueur caractéristique de ces hétérogénéités. Il s'avère qu'elles ont des dimensions de l'ordre du nanomètre, taille qui augmente avec la longueur des chaînes alkyle [16]. Donc, tout en respectant une structure de base de sel fondu, des

motifs structurels plus sophistiqués existent, en particulier une ségrégation entre des domaines dominés par des interactions électrostatiques et des domaines non polaires.

Ces découvertes, effectuées par simulation, ont été validées postérieurement par des travaux de diffusion des rayons X par l'équipe d'Alessandro Triolo (du CNR à Rome) qui démontrent des pré-pics évidents dans les facteurs de structure [17]. Qualitativement, il y a accord entre les mesures de rayons X et les calculs par simulation. Néanmoins, l'évolution de la taille des domaines n'est pas tout à fait bien reproduite par la simulation, probablement à cause d'effets de taille finie des systèmes simulés.

Une conséquence immédiate de cette ségrégation microscopique est que les liquides ioniques offrent différents environnements de solvation à des composés selon leur polarité [18] : des solutés non polaires sont solvatés dans les domaines constitués par les chaînes alkyle, tandis que des solutés polaires ou associés (pouvant établir des liaisons hydrogène) interagissent préférentiellement avec les régions chargées du solvant. Cette structure hétérogène détermine beaucoup d'autres propriétés des liquides ioniques, parmi lesquelles la miscibilité avec différents types de composés, le comportement dynamique, les grandeurs interfaciales, la stabilisation en solution ou en suspension d'objets de taille mésoscopique comme des nanoparticules ou des macromolécules.

Propriétés de transport

Un obstacle à une utilisation plus large des liquides ioniques dans des opérations unitaires en génie chimique est leur viscosité élevée. À température ambiante, la viscosité des liquides ioniques les plus courants se trouve comprise entre 20 et 600 mPa·s. La valeur exacte de cette viscosité a été difficile à mesurer car la présence d'impuretés, notamment d'un composé moléculaire, même en très faible quantité, peut avoir un effet très important sur la viscosité du mélange. L'effet de l'eau a été particulièrement étudié expérimentalement.

Le calcul de grandeur de transport comme la viscosité ou les coefficients de diffusion par simulation pose des problèmes particuliers, notamment lorsque les calculs sont effectués à partir de trajectoires d'équilibre. Il est difficile de vérifier si un vrai régime diffusif est atteint. Typiquement, une phase de mouvement balistique est observée aux courts intervalles de temps, suivie par une dynamique de cage pré-diffusive aux échelles de temps moyennes, et finalement le régime diffusif s'installe si le temps de simulation est suffisamment long. Il est donc très délicat d'obtenir une évaluation fiable des coefficients de diffusion et de la viscosité par simulation. Une étude par dynamique moléculaire hors équilibre

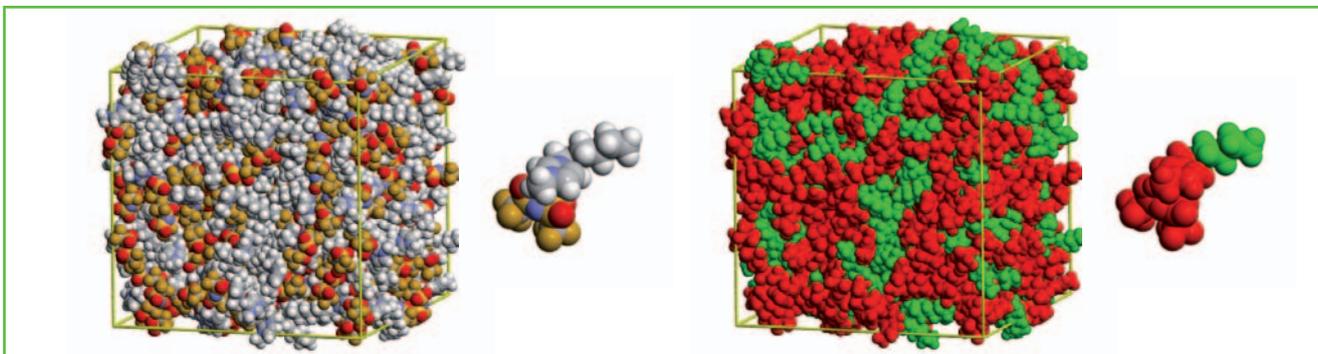


Figure 2 - Hétérogénéité structurale du liquide ionique $[C_6C_1im][tf_2N]$ illustrée visuellement à partir d'une configuration obtenue par simulation moléculaire, en coloriant en rouge les atomes considérés chargés (l'anneau imidazolium du cation et l'anion) et en vert les atomes considérés non polaires (ceux de la chaîne alkyle du cation suffisamment éloignés de la zone positive).

menée par le groupe d'Edward Maginn (Université de Notre Dame, États-Unis) s'est focalisée sur le comportement de la viscosité de mélanges avec l'eau, démontrant une dépendance « normale » avec la composition [11]. L'effet apparemment très prononcé d'abaissement de la viscosité dû à l'ajout d'un composé moléculaire est simplement ce qui doit être attendu par la grande différence de viscosité des deux fluides purs.

Solvation et stabilisation de nanoparticules

Une des utilisations des liquides ioniques comme milieu réactionnel est la catalyse biphasique, selon laquelle un liquide ionique sert de solvant pour le catalyseur et constitue une phase qui, dans des conditions contrôlées, peut se mélanger ou se séparer d'une autre contenant les réactifs ou produits de réaction, ce qui facilite le recyclage. Sous l'effet de la température ou de l'ajout d'un co-solvant (CO_2 super-critique par exemple), un milieu réactionnel monophasique pourrait ainsi être obtenu pour faciliter les transports de matière et améliorer la cinétique.

Ce concept peut être poussé un peu plus loin si on veut utiliser des nanoparticules de métaux de transition comme catalyseur. De telles nanoparticules combinent des aspects de catalyse hétérogène (des surfaces métalliques avec différents types de site actif permettant d'atteindre certains types de sélectivité) et des caractéristiques de catalyse homogène (transport de matière typique d'un milieu fluide), avec en plus un énorme rapport surface/volume pour les atomes du catalyseur métallique. Ce qui est particulièrement intéressant est que des nanoparticules peuvent être produites directement dans le liquide ionique, par exemple à partir de précurseurs organométalliques, et elles sont spontanément stables dans le liquide ionique, sans aucun type de ligand de surface ou tensioactif. Mieux : il y a un lien entre la structure du liquide ionique et la taille des nanoparticules synthétisées *in situ* [19].

Lorsque des nanoparticules de ruthénium ont été produites dans des liquides ioniques ayant des chaînes alkyle de longueurs différentes, des tailles de nanoparticules bien définies et variant en fonction de la longueur de chaîne ont été obtenues (figure 3). Un lien a été établi entre les tailles caractéristiques des hétérogénéités structurales des liquides ioniques, calculées par simulation moléculaire, et la taille des nanoparticules [20]. Il est logique de penser que la ségrégation spatiale entre domaines ioniques et non polaires, de l'ordre du nanomètre, conditionne les processus de nucléation et croissance des nanoparticules qui ont également des tailles de l'ordre du nanomètre.

Les mécanismes de solvation et de stabilisation des nanoparticules restaient néanmoins mal compris. Nous sommes en présence d'un système colloïdal, avec des objets de taille mésoscopique en suspension dans un électrolyte très concentré. Il n'est pas évident que le mécanisme de stabilisation du colloïde soit de même nature que celui des colloïdes aqueux, expliqué par la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) qui se base sur la répulsion entre les atmosphères ioniques diffuses créées autour des particules.

Le traitement d'un système constitué de nanoparticules métalliques et d'ions par simulation moléculaire est un problème compliqué : si les interactions entre ions et atomes métalliques sont raisonnablement bien décrites par des modèles atomistiques, les interactions ion-métal sont beaucoup moins étudiées, et tout particulièrement pour des ions complexes comme c'est le cas ici. Il a donc fallu construire un modèle d'interaction « atome-à-atome » entre le liquide ionique et le métal, à partir de calculs quantiques avec une

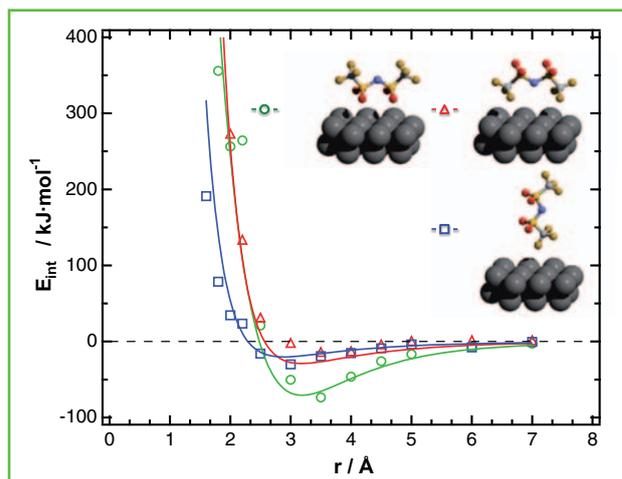


Figure 3 - Potentiel d'interaction entre un fragment de liquide ionique (ici l'anion bistriflamide) et un cluster d'atomes de ruthénium pour plusieurs distances et orientations, calculé par les approches de la chimie quantique. Ces informations servent de base à la construction d'un champ de forces pour modéliser des nanoparticules ou des surfaces métalliques en présence de liquides ioniques.

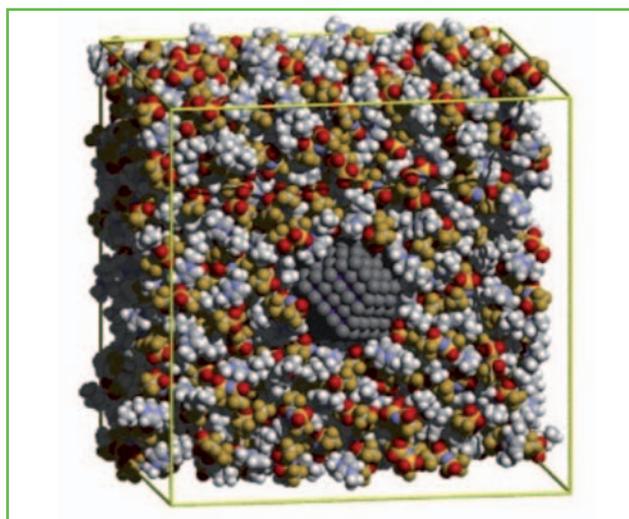


Figure 4 - Configuration extraite d'une simulation où une nanoparticule métallique de 1,2 nm de diamètre est solvatée par environ mille paires d'ions du liquide ionique $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{tf}_2\text{N}]$.

fonctionnelle de la densité décrivant les interactions non liées [21]. Les interactions entre un fluide ionique et un métal contiennent des termes de polarisation électrique non négligeables, car les ions polarisent les charges à la surface du métal qui est un conducteur.

La simulation d'une nanoparticule de 1,2 nm de diamètre, composée d'environ 300 atomes métalliques en solution dans environ mille paires d'ions, a permis d'analyser la structure de la couche interfaciale de liquide ionique et donc d'évaluer le degré de séparation entre ions au contact de la particule (figure 4). Il a été observé dans les simulations que les anions et les cations se trouvent en contact dans la première couche interfaciale. Lorsqu'on se déplace vers le liquide, la densité de charge oscille et montre que les atomes d'oxygène des anions sont les plus proches de la surface métallique, mais les oscillations de charge sont vite écrantées par le liquide ionique, et au-delà d'environ 6 Å, la charge moyenne dans le liquide est presque nulle. Les chaînes alkyle des cations se trouvent le plus souvent dirigées loin de la surface ; ceci veut

dire que la couche interfaciale de liquide ionique structurée autour de la nanoparticule est de l'ordre d'une paire d'ions. Le même type d'observation a été fait sur des surfaces macroscopiques, soit par spectroscopie [22], soit par microscopie de force atomique [23]. Ce résultat n'est pas compatible avec un mécanisme de stabilisation de type DLVO et, par conséquent, un effet de matrice dû aux hétérogénéités structurales du liquide ionique apparaît comme une hypothèse plus vraisemblable pour expliquer la stabilisation des nanoparticules.

Conclusions

Les exemples donnés ci-dessus illustrent comment la simulation moléculaire a permis d'avancer dans la compréhension de la physico-chimie des liquides ioniques. Ils concernent à la fois des grandeurs thermodynamiques (énergie de cohésion), des quantités structurales et de solvation, des coefficients de transport (viscosité) et l'étude de systèmes plus complexes contenant des interfaces et des objets de dimensions mésoscopiques.

Ce qui est remarquable est le rôle d'expérimentation *in silico* que la modélisation moléculaire a permis dans ce domaine des liquides ioniques, avec des échanges constants entre expérimentateurs et théoriciens. Les coefficients de diffusion, par exemple, sont des grandeurs qui ont permis de beaucoup améliorer les modèles de champs de forces pour les liquides ioniques. Nous touchons ici un point essentiel : la qualité d'un calcul ou d'une prévision par simulation moléculaire dépend totalement du modèle moléculaire utilisé. C'est une des maximes de l'informatique : « *garbage in, garbage out* ». Aujourd'hui, les algorithmes de simulation sont très développés et efficaces sur des architectures de calcul parallèles. La principale difficulté, comme l'avait déjà souligné John S. Rowlinson il y a des décennies, réside dans notre description imparfaite des interactions moléculaires.

Les progrès en chimie quantique contribuent actuellement à remédier à cette difficulté par des méthodes efficaces qui incluent la corrélation électronique, par exemple des développements en théorie de la fonctionnelle de la densité représentant les forces de dispersion, essentielles pour décrire les interactions moléculaires. Le couplage entre l'échelle des calculs de structure électronique et de simulation moléculaire est bien illustré par l'exemple de la solvation de nanoparticules dans les liquides ioniques, un système qui est pratiquement à la frontière de ce qui peut être simulé par des techniques gros grains.

N'est présentée ici qu'une petite partie des questions scientifiques intéressantes au cœur de la discipline. Le champ est vaste, avec par exemple les processus de nucléation, les fluides confinés, les échelles nanométriques, les systèmes qui associent réactivité chimique et interactions physiques ou encore les systèmes qui requièrent une description multi-échelles (macromolécules, états vitreux). La thermodynamique moléculaire restera une discipline à la fois théorique, basée sur la mécanique statistique, expérimentale, avec des techniques macroscopiques et microscopiques, et liée aux applications, en génie chimique, dans les sciences de l'environnement et du vivant, entre autres.

Bibliographie générale

- Rowlinson J.S., Swinton F.L., *Liquids and Liquid Mixtures*, 3^e éd., 1982, Butterworth Sci. Pub. : ouvrage qui combine thermodynamique expérimentale et statistique (J.S. Rowlinson est aussi l'auteur de *Molecular Theory of Capillarity* avec B. Widom (1982, Clarendon Press), texte plus théorique sur les interfaces liquides).
- Gubbins K.E., Reed T.M., *Applied Statistical Mechanics*, 1973, McGraw-Hill Companies, sur la modélisation moléculaire des propriétés

thermodynamiques et de transport de fluides, partant de la mécanique statistique mais visant les applications en génie chimique.

- Hansen J.-P., McDonald I.R., *Theory of Simple Liquids*, 3^e éd., 2005, Academic Press, sur la compréhension de la thermodynamique, de la structure et des grandeurs dynamiques des fluides moléculaires et ioniques.
- Wakeham W.A., Rigby M., Smith E.B., Maitland G.C., *The Forces Between Molecules*, 1987, Oxford Science Publications : texte accessible sur la nature des forces intermoléculaires et leur influence dans les propriétés thermodynamiques et de transport.
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler R., de Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics for Fluid Phase Equilibria*, 3^e éd., 1998, Prentice Hall, sur les modèles basés sur la théorie moléculaire qui sont employés pour la description et la prévision des équilibres entre phases dans les solutions, les électrolytes ou les polymères.
- Debenedetti P.G., *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, 1996, Princeton University Press : un texte moderne sur les états métastables qui combine des aspects théoriques et expérimentaux, dans une vraie perspective de thermodynamique moléculaire.

Références

- [1] Prausnitz J.M., *Molecular thermodynamics for chemical process design*, *Science*, **1979**, 205, p. 759.
- [2] Martinho Simões J.A., Foreword, *J. Chem. Thermodyn.*, **1999**, 31, p. 1383.
- [3] Karton A., Daon S., Martin J.M.L., W4-11: A high-confidence benchmark dataset for computational thermochemistry derived from first-principles W4 data, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 510, p. 165.
- [4] Pratt L.R., Chandler D., Theory of the hydrophobic effect, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, p. 3683.
- [5] Klamt A., Eckert F., COSMO-RS: a novel and efficient method for the *a priori* prediction of thermophysical data of liquids, *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, 172, p. 43.
- [6] Sutton A.P., Chen J., Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Phil. Mag. Lett.*, **1990**, 61, p. 139.
- [7] Tersoff J., Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, p. 5566.
- [8] van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W.A., ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, p. 9396.
- [9] del Popolo M.G., Lynden-Bell R.M., Kohanoff J., *Ab initio* molecular dynamics simulation of a room temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 5895.
- [10] Esperança J.M.S.S., Canongia Lopes J.N., Tariq M., Santos L.M.N.B.F., Magee J.W., Rebelo L.P.N., Volatility of aprotic ionic liquids: A review, *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, p. 3.
- [11] Maginn E.J., Atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of ionic liquids, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, p. 1200.
- [12] Santos L.M.N.B.F.L., Lopes J.N.C.J., Coutinho J.A.P.J., Esperança J.M.S.S.J., Gomes L.R.L., Marrucho I.M.I. et al., Ionic liquids: first direct determination of their cohesive energy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 284.
- [13] Canongia Lopes J.N., Pádua A., CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling, *Theor. Chem. Acc.*, **2012**, 131, p. 1129.
- [14] Anderson J.L., Armstrong D., High-stability ionic liquids: A new class of stationary phases for gas chromatography, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, p. 4851.
- [15] Mandali P., Sarkar M., Samanta A., Excitation-wavelength-dependent fluorescence behavior of some dipolar molecules in room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, p. 9048.
- [16] Canongia Lopes J.N.A., Pádua A., Nanostructural organization in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, p. 3330.
- [17] Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E., Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, p. 4641.
- [18] Pádua A., Costa Gomes M.F., Canongia Lopes J.N.A., Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, p. 1087.
- [19] Scholten J.D., Leal B.C., Dupont J., Transition metal nanoparticle in ionic liquids, *ACS Catal.*, **2012**, 2, p. 184.
- [20] Gutel T., Santini C.C., Philippot K., Pádua A., Pelzer K., Chaudret B. et al., Organized 3D-alkyl imidazolium ionic liquids could be used to control the size of *in situ* generated ruthenium nanoparticles?, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, p. 3624.
- [21] Pensado A.S., Pádua A., Solvation and stabilization of metallic nanoparticles in ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 8683.
- [22] Baldelli S., Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, p. 421.
- [23] Hayes R., Warr G.G., Atkin R., At the interface: solvation and designing ionic liquids, *PCCP*, **2010**, 12, p. 1709.



Agilio A.H. Pádua

est professeur à l'Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand et membre senior de l'Institut Universitaire de France. Il effectue ses recherches à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand* où il anime l'équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires. Il dirige le GdR du CNRS « Thermodynamique Moléculaire et des Procédés », et est éditeur du *Journal of Chemical Thermodynamics*.

* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6296 Université Blaise Pascal/CNRS, 24 avenue des Landais, BP 80026, F-63171 Aubière.
Courriel: agilio.padua@univ-bpclermont.fr

Une solution pour les liquides : la statistique moléculaire

Daniel Borgis, Anne Boutin et Rodolphe Vuilleumier

Résumé La mécanique statistique moléculaire permet de faire le lien entre les interactions microscopiques entre molécules dans un liquide et les propriétés structurales, thermodynamiques ou spectroscopiques observées. Cet article montre comment les méthodes théoriques et numériques de l'état liquide qui se sont développées depuis les années 1960 ont permis d'aller de la caractérisation des liquides simples, des liquides moléculaires et des solutions à celle des liquides complexes, des milieux biologiques, et de la réactivité chimique dans ces différents milieux. L'accent est mis sur la détermination de l'énergie libre plutôt que de l'énergie, et sur l'élucidation des mécanismes réactionnels en solution. La notion de mécanique statistique multi-échelle pour aborder les milieux complexes est aussi développée.

Mots-clés **Liquides moléculaires, mécanique statistique, énergie libre, mécanismes réactionnels, modélisation multi-échelle.**

Abstract **A solution for liquids: molecular statistics**
Molecular statistical mechanics makes it possible to draw a link between microscopic interactions between molecules in a liquid and the observed structural, thermodynamic, or spectroscopic properties. This article shows how the theoretical and numerical liquid-state methods that have been developed since the 1960's have enabled to go from the characterization of simple and molecular liquids and solutions to that of complex liquids, biological media, and chemical reactivity in those different media. Focus is made on the determination of free energies rather than energies and on the elucidation of reaction mechanisms in solution. The notion of multi-scale statistical mechanics to tackle complex media is also developed.

Keywords **Molecular liquids, statistical mechanics, free energy, reaction mechanism, multi-scale modelling.**

Liquides et théorie

Le liquide est un état de la matière particulièrement important en chimie, les réactions chimiques et biologiques à la surface de la Terre se faisant pour l'essentiel en phase liquide.

Au mot *liquide*, on trouve dans le *Larousse* : « Corps qui prend la forme du récipient qui le contient mais dont le volume est déterminé. Dans l'état liquide, les molécules sont séparées par de faibles distances et sont soumises à une agitation thermique intense et aléatoire. »

Cette simple définition traduit bien la spécificité de cet état de la matière. Les phases liquides sont des milieux denses et désordonnés à grande échelle. Il existe cependant un certain ordre à courte portée. L'agitation thermique, nécessairement présente (une phase ne peut être liquide à température absolue nulle⁽¹⁾), conduit à un mouvement « aléatoire » des particules. Ainsi, dans ce milieu condensé, les molécules qui composent le liquide se rencontrent, interagissent (éventuellement réagissent) puis s'éloignent. Un liquide est donc un milieu désordonné où les interactions entre particules sont dominantes. Ces spécificités ont un fort impact sur les méthodes de chimie théorique pertinentes pour étudier cet état de la matière. Les outils théoriques pour décrire les liquides à partir de l'échelle moléculaire doivent prendre nécessairement en compte l'aspect désordonné, dynamique et les interactions intermoléculaires.

La description d'un liquide à l'échelle atomique ou moléculaire nécessite de prendre en compte un nombre important

de degrés de liberté et de réaliser des moyennes à température donnée. Ainsi, il est crucial de considérer l'entropie du système. La grandeur thermodynamique de base est donc l'énergie libre (plutôt que l'énergie potentielle d'interaction seulement) pour étudier aussi bien la solvatation d'un soluté qu'une réaction chimique en phase liquide par exemple.

Les méthodes théoriques s'appuient donc sur la statistique moléculaire, théorie qui fait le lien entre la description du système à l'échelle microscopique et ses propriétés macroscopiques. L'obtention de moyennes statistiques ne peut se faire de manière analytique qu'au prix d'un certain nombre d'approximations (champ moyen...). L'avènement des simulations moléculaires a permis de pallier ce problème en résolvant les équations numériquement (voir [1]).

Les concepts de base de la mécanique statistique des liquides moléculaires

Le but que l'on se donne en mécanique statistique moléculaire est simple : comment peut-on retrouver et/ou prédire les propriétés thermodynamiques, spectroscopiques, de transport... d'un système moléculaire, c'est-à-dire toute observable que l'on peut mesurer expérimentalement pour des conditions thermodynamiques données, à partir de la donnée du potentiel d'interaction microscopique entre les particules qui le composent. Ces particules peuvent être des noyaux nucléaires entourés de leur cortège électronique (modélisation dite *ab initio* ou de premiers principes), des atomes formant des molécules (modélisation tout-atome),

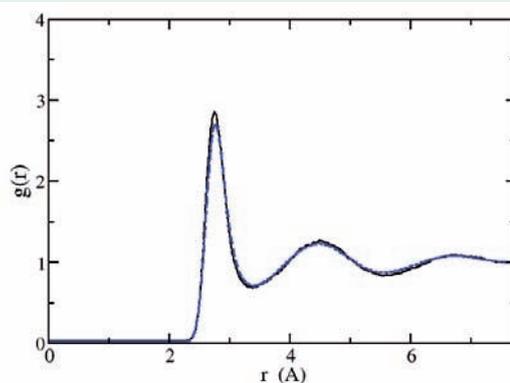
ou des grains de matière englobant un groupe plus ou moins grand d'atomes (modélisation gros grains). Puisque les forces entre particules dérivent directement du potentiel d'interaction, on parle de la définition du champ de forces. La modélisation *ab initio* [2], de par son coût numérique élevé, puisqu'il faut résoudre l'équation de Schrödinger des électrons pour chaque position donnée de tous les noyaux, est limitée à des systèmes moléculaires relativement petits, contenant au plus une centaine d'atomes. Une activité importante de la chimie théorique consiste donc à définir aussi rigoureusement que possible, pour un système donné, un champ de forces tout-atome à partir du potentiel *ab initio* sous-jacent, ou un champ de forces gros grains à partir du champ de forces tout-atome (voir l'article de I. Demachy et J.-P. Piquemal, p. 37). Le jeu de la mécanique statistique peut démarrer dès lors que ce champ de forces est connu.

Le calcul des propriétés se ramène en général à des moyennes des grandeurs microscopiques correspondantes sur toutes les positions – et éventuellement orientations – possibles de toutes les particules (on parle de configurations microscopiques). L'énergie interne, par exemple, s'obtient comme la moyenne sur toutes les configurations de l'énergie totale du système. Une autre grandeur caractéristique importante dans un liquide est la fonction de distribution de paire $g(r)$: la densité moyenne de particules à une distance r d'une particule donnée. Elle décrit la structuration microscopique au sein du liquide et contient la même information que le facteur de structure obtenu en diffusion de neutron ou diffraction de rayons X (voir encadré 1). Elle permet aussi de remonter, par des moyennes convenables, à certaines propriétés thermodynamiques comme la compressibilité, l'énergie interne, l'équation d'état. Mais comment effectuer une intégration sur toutes les configurations microscopiques possibles d'un système à N particules, avec N très grand, pour obtenir, par exemple, la fonction $g(r)$? Pour quelques systèmes modèles, tels qu'un fluide composé de particules sphériques impénétrables (des sphères dures), éventuellement chargées pour modéliser un sel fondu ou une solution ionique, on peut obtenir un certain nombre de résultats analytiques ou introduire des méthodes de résolution numérique rapides, telles que celles découlant de la théorie des équations intégrales [3-4]. Pour des modèles plus réalistes de liquides moléculaires, on doit recourir à des méthodes de simulations numériques, dans lesquelles on simule sur ordinateur le comportement microscopique du liquide et on fait en sorte que les particules qui le composent explorent convenablement leur espace de configuration, que ce soit en temps réel (dynamique moléculaire) ou dans un temps fictif où l'on génère des configurations au hasard, en s'assurant que le poids statistique des états explorés obéit aux lois de la mécanique statistique (méthode de Monte-Carlo). Il faut ensuite être capable d'exploiter ces trajectoires à N particules et de relier des grandeurs microscopiques calculées à des observables expérimentales. Pour la plupart des quantités thermodynamiques ou structurales, cela se fait par l'intermédiaire de valeurs moyennes calculées sur les trajectoires. Pour les propriétés de transport (coefficient de diffusion, conductivité thermique...) ou les propriétés spectroscopiques (spectres infrarouge ou Raman...), il est nécessaire de calculer par dynamique moléculaire des moyennes dépendant du temps, que ce soit pour un ensemble de trajectoires partant de conditions initiales différentes ou par l'intermédiaire de fonctions de corrélation dépendant du temps qui mesurent la corrélation que conserve une grandeur après un temps donné. La dynamique moléculaire peut aussi être utilisée comme un outil d'observation

Encadré 1

La fonction de distribution de paires $g(r)$

Cette fonction est un objet statistique fondamental en théorie des liquides. Elle mesure le nombre moyen de molécules situées dans une calotte sphérique entre r et $r + dr$ autour d'une molécule donnée, divisé par la même quantité dans le cas d'une distribution homogène (elle vaut donc 1 aux grandes distances). Elle est représentée sur la figure dans le cas de la fonction de distribution de paires oxygène-oxygène dans l'eau liquide. Elle est caractéristique d'une structure moyenne tétraédrique. Le premier pic à 2,8 Å donne la position moyenne de quatre molécules voisines liées directement par liaison hydrogène, tandis que le pic suivant vers 4,5 Å est caractéristique de la position des deuxièmes voisins dans un réseau tétraédrique. La courbe présentée correspond à une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* de 128 molécules d'eau à $T = 25$ °C et 1 atm en conditions aux limites périodiques. Elle a été calculée soit par une méthode standard d'histogrammes pour un échantillon de 10 000 configurations (calcul « convergé », trait noir), soit par un estimateur amélioré possédant une propriété de « variance finie » pour un échantillon de seulement cent configurations (trait bleu pointillé).



* Borgis D., Assaraf R., Rotenberg B., Vuilleumier R., Computation of pair distribution functions and three-dimensional densities with a reduced variance principle, *Mol. Phys.*, **2013**, 22-23, p. 3486.

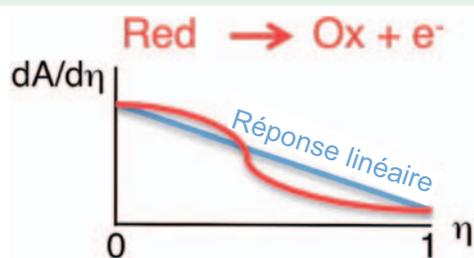
pour caractériser l'évolution moyenne d'un système hors d'équilibre, sa recherche d'un état d'équilibre et sa stabilisation.

La nécessité de recourir à des simulations numériques, au-delà de quelques systèmes modèles, fait que la mécanique statistique des liquides est une science récente qui ne s'est développée pleinement qu'avec l'avènement des ordinateurs modernes, d'abord à Los Alamos avec les travaux précurseurs de Metropolis *et coll.* [5] et Alder et Wainwright [6] sur le fluide de sphères dures, puis dans le monde entier avec le développement des centres nationaux de calcul, et en particulier du CIRCE à Orsay autour duquel une école française forte s'est développée dans les années 1960 [3, 7]. Aux liquides simples des débuts – fluides de Lennard-Jones, sels fondus, plasmas – a succédé l'étude des liquides moléculaires et des solutions [8], puis de systèmes moléculaires de plus en plus complexes [9] pour aller aujourd'hui par exemple – et pour ne citer que des travaux entrepris dans notre équipe – à l'étude par dynamique moléculaire *ab initio* de matériaux en conditions extrêmes comme les magmas du manteau terrestre, de la thermodynamique de réactions de transfert d'électrons dans l'eau (voir encadré 2), des propriétés infrarouges de l'eau en milieu confiné (voir encadré 3), ou à l'élucidation par simulation moléculaire tout-atome de la danse des molécules d'eau autour des protéines, ou de la déformation de milieux poreux après adsorption de molécules (voir encadrés 4, 5 et 6). Voir aussi l'application aux

Encadré 2

Détermination des potentiels d'oxydoréduction par simulation : théorie de Marcus et au-delà

Marcus, dans son célèbre travail sur les réactions de transfert d'électrons et les demi-réactions d'oxydoréduction, a proposé qu'un bon paramètre d'ordre pour décrire la réaction est la différence d'énergie entre les deux états réduits et oxydés du système. En remarquant que cette quantité est généralement très proche du potentiel électrostatique dû au solvant sur l'ion métallique, puis que ce potentiel dans un milieu diélectrique a une distribution de probabilité gaussienne, il a développé une formulation analytique du profil d'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre, qui ne dépend que de deux paramètres, l'énergie libre de la réaction et l'énergie de réorganisation, qui est le travail dissipé lors d'une transformation idéale infiniment rapide. Suivant la théorie de Marcus, la force moyenne généralisée le long du paramètre d'ordre est linéaire en fonction de celui-ci, droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont directement reliées à l'énergie libre de la demi-réaction et à l'énergie de réorganisation. En étudiant divers cations, nous avons identifié des situations où cette force généralisée n'est pas linéaire. C'est par exemple le cas pour les couples $\text{Cu}^+/\text{Cu}_2^+$ ou Ag^0/Ag^+ , dont la particularité est que la solvatation des espèces réduites et des espèces oxydées sont très différentes. Nous avons alors proposé deux extensions analytiques complémentaires à la théorie de Marcus qui reproduisent correctement le comportement non linéaire observé.



* Vuilleumier R., Tay K.A., Jeanmairet G., Borgis D., Boutin A., Extension of Marcus picture for electron transfer reactions with large solvation changes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 2067.

propriétés des liquides ioniques à température ambiante (cf. article d'A. Pádua, p. 63). Les records actuels en la matière concernent la dynamique moléculaire *ab initio* de systèmes impliquant plusieurs centaines d'atomes pendant des temps de l'ordre de la nanoseconde ou la dynamique moléculaire tout-atome d'un virus contenant plus d'un million d'atomes pendant quelques dizaines de nanosecondes [10]. Cette

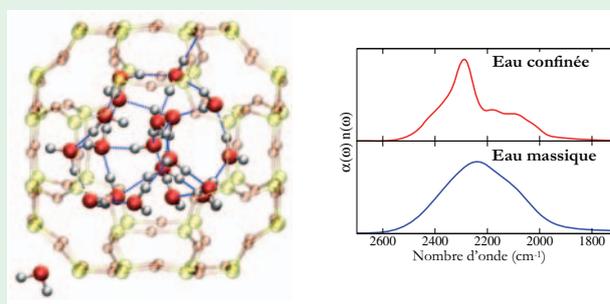
Encadré 3

Propriétés d'une gouttelette d'eau confinée

Propriétés électroniques, infrarouges

En utilisant différentes techniques de simulation moléculaire, nous avons étudié une large gamme de propriétés chimiques et physiques de l'eau confinée dans des matériaux zéolithiques hydrophobes et hydrophiles : les propriétés électroniques des molécules d'eau (par dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello), la structure et la dynamique du réseau de liaison hydrogène (par dynamique classique et *ab initio*) et la thermodynamique du phénomène d'adsorption et d'intrusion (par Monte-Carlo grand canonique et calcul d'énergies libres).

Nous avons montré que la dynamique des nanogouttes d'eau est proche de celle de l'eau massique. Nous avons caractérisé le réseau de liaisons hydrogène et observé que l'eau ne forme pas de liaisons hydrogène avec les oxygènes du matériau lorsqu'il est purement silicé. Le calcul direct du spectre infrarouge a révélé une bimodalité de la bande de vibration OH qui est la signature de la présence de deux types de liaison OH (impliquée dans une liaison hydrogène avec une autre molécule d'eau, ou pointant vers la zéolithe).

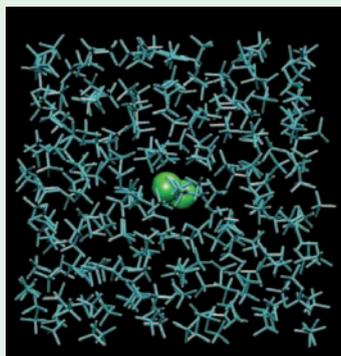


* Coudert F.-X., Cailliez F., Vuilleumier R., Fuchs A.H., Boutin A., Water nanodroplets confined in zeolite pores, *Faraday Discuss.*, **2009**, 141, p. 377.

capacité à augmenter les temps de simulation et à complexifier les systèmes étudiés est bien sûr le fruit de la performance sans cesse accrue des processeurs et de la fameuse loi de Moore⁽²⁾, mais pas seulement. La communauté a aussi été capable d'améliorer les algorithmes de simulation et de proposer des méthodes astucieuses d'exploration de l'espace des configurations, que ce soit en dynamique moléculaire ou Monte-Carlo, qui sont extrêmement efficaces et dites d'ordre N , c'est-à-dire avec un coût numérique croissant linéairement avec la taille du système. La stratégie

Encadré 4

Film du mouvement atomique lors d'une réaction chimique en phase liquide



La méthode de diffraction X résolue en temps appliquée à la phase liquide est une méthode récente et très prometteuse qui a pour but de mesurer en temps réel les déplacements atomiques lors de réactions chimiques photo-induites. Il est néanmoins nécessaire d'avoir recours à la simulation pour interpréter les signaux mesurés. Une des raisons principales pour ceci est la présence dans le signal d'une contribution importante due au solvant lui-même, et non aux réactifs. Cette réponse du solvant est la trace des transferts

de bilan d'énergie au cours de la réaction photo-induite, qui conduit à un échauffement de l'environnement.

La dynamique du solvant contient alors des informations sur la cinétique de la réaction. Les modèles théoriques prédisent que la réponse du solvant correspond à une augmentation de température à volume constant, puis, de façon retardée, à une expansion thermique. Cette première étape, variation de structure due à un échauffement à volume constant, qui n'est pas couramment observée, peut être intéressante en soi pour comprendre la structure des liquides. La cinétique de l'expansion thermique dépend aussi beaucoup de la géométrie du dispositif expérimental que l'on peut modéliser à l'aide des équations de l'hydrodynamique.

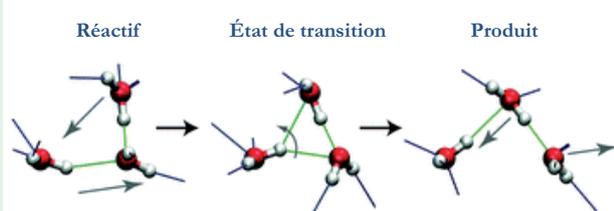
* Plecht A., Wulff M., Bratos S., Mirloup F., Vuilleumier R., Schotte F., Anfirud P.A., Visualizing chemical reactions in solution by picosecond X-ray diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, p. 125505.

Encadré 5

Découverte d'un nouveau mécanisme de réorientation de l'eau liquide

Dans l'eau pure, une façon de suivre les réorganisations du réseau de liaisons hydrogène est de mesurer la réorientation des molécules d'eau. Il était communément admis que cette réorientation se produisait selon un mécanisme de diffusion de Debye, correspondant à un mouvement brownien angulaire impliquant des pas angulaires infinitésimaux.

À partir de simulations de dynamique moléculaire, Damien Laage et Casey Hynes ont suggéré en 2006 un mécanisme radicalement différent où les molécules d'eau effectuent de grands sauts angulaires (60-70°) lors de l'échange d'accepteurs de liaison hydrogène. Ce mécanisme de saut peut être interprété comme une réaction chimique de type SN₂, sauf qu'ici il ne s'agit pas de liaisons covalentes mais de liaisons hydrogène dont les ruptures et formations se produisent de façon concertée. Le saut d'un accepteur à l'autre ne se produit qu'une fois qu'un nouvel accepteur s'est approché. Ce mécanisme contraste donc très fortement avec l'image antérieure où une molécule d'eau devait d'abord rompre totalement une ou plusieurs liaisons hydrogène pour devenir libre de se réorienter.



* Laage D., Hynes J.T., A molecular jump mechanism of water reorientation, *Science*, **2006**, 311, p. 832.

actuelle est d'utiliser des calculateurs massivement parallèles et de pouvoir distribuer les calculs sur des centaines, voire des milliers de processeurs.

Au-delà des progrès des algorithmes et des architectures informatiques qui permettent maintenant de simuler les fluides complexes avec des statistiques satisfaisantes, deux quantités thermodynamiques qui jouent un rôle essentiel en physique comme en chimie ne peuvent se réduire à de simples calculs de valeurs moyennes : l'entropie et l'énergie (ou enthalpie) libre.

Calcul de l'énergie libre

Déterminer l'énergie libre d'un système, ou son entropie, en échantillonnant, par dynamique moléculaire ou simulation Monte-Carlo, les configurations accessibles de ce système, revient à essayer de mesurer la surface d'un lac avec un fil à plomb. Cette image attribuable à Daan Frenkel illustre bien le cas particulier du calcul de l'énergie libre : le fil à plomb est parfait pour mesurer la profondeur moyenne du lac, mais ne nous renseigne pas sur son étendue. La situation n'est toutefois pas si désespérée. Nous sommes en fait le plus souvent intéressés à estimer la différence d'énergie libre entre deux états pour estimer la constante d'équilibre d'une réaction, une énergie libre de solvation, etc. Revenons alors à notre lac et à notre fil à plomb, et imaginons que nous cherchions à mesurer le rapport entre la superficie du lac et la surface recouverte d'algues, rapport dont le logarithme est l'analogie d'une différence d'énergie libre. Il suffit alors de se promener tranquillement en barque sur le lac et de temps en temps, de manière aléatoire par exemple, de laisser

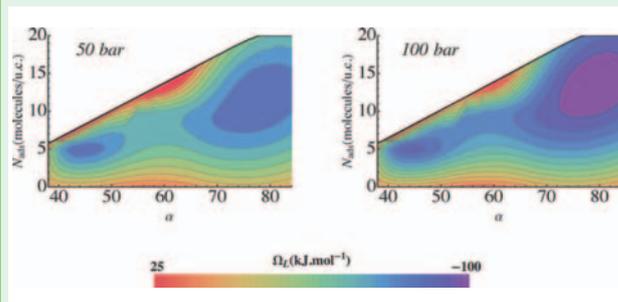
Encadré 6

Surface d'énergie libre pour la compréhension des changements de phases d'un matériau poreux induits par adsorption

Les solides hybrides organique-inorganique appelés « metal organic frameworks » (MOF), qui sont réalisés par auto-assemblage de centres métalliques reliés entre eux par des ligands organiques, présentent une gamme extrêmement variée de structures cristallines et de propriétés physico-chimiques.

L'une de leurs principales caractéristiques réside dans leur flexibilité, conduisant à d'importants changements de volume. Le problème posé par le couplage adsorption-déformation dans les solides compliant nanoporeux (MOF, et au-delà les cavités biomoléculaires telles que les canaux membranaires ou les cavités intraprotéiques), nécessite une approche rigoureuse, à l'échelle moléculaire, de thermodynamique statistique analytique et numérique. Un modèle thermodynamique analytique a été développé permettant de rationaliser les différents comportements observés expérimentalement dans divers MOF (comme l'existence ou non d'une ou plusieurs transitions de phases selon les matériaux et les adsorbats).

Très récemment, le calcul complet de la surface d'énergie libre en fonction de la pression du gaz et du volume du matériau a pu être réalisé dans un modèle simple. Cela a permis de caractériser complètement la thermodynamique d'un matériau compliant. On peut ainsi prédire le comportement de ces matériaux au cours de l'adsorption des gaz et leurs sélectivités d'adsorption, ouvrant la voie à l'optimisation de procédés de stockage et de séparation notamment.



* Bousquet D., Coudert F.-X., Boutin A., Free energy landscapes for the thermodynamics understanding of adsorption-induced deformations and structural transitions in porous materials, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, p. 044118.

descendre le fil à plomb. En comptant le nombre de fois où le fil à plomb remonte des algues, divisé par le nombre total d'essais, on détermine alors le rapport entre les deux superficies.

Cette image illustre la méthode d'insertion de Widom qui permet le calcul d'énergies libres de solvation. Cette méthode consiste à échantillonner les configurations d'un liquide, puis pour chaque configuration à tenter d'insérer le soluté de façon aléatoire. Ici, l'énergie associée, plus précisément le poids de Boltzmann correspondant à cette énergie, traduit le caractère favorable, ou non, de chaque configuration pour accommoder le soluté. Cependant, si très peu de configurations sont favorables, le risque est grand de ne pas réussir à insérer le soluté, ce qui se traduit par un bruit important sur le résultat. L'insertion d'une particule n'est par exemple favorable que si une cavité suffisamment grande s'est formée spontanément dans le solvant. Pour reprendre l'image précédente, si la surface recouverte d'algues est faible, il est important de n'échantillonner des configurations que dans une région restreinte du lac où on pense avoir *a priori* de grandes chances de trouver des algues. On va

alors biaiser l'échantillonnage des configurations de façon à améliorer la statistique ; il convient de soustraire l'effet du biais sur les résultats. Ces biais dépendent du problème et du système étudié et de nombreux biais ont été développés, enrichissant ainsi la boîte à outils des simulations.

Les relations thermodynamiques nous apprennent aussi que la différence d'énergie libre entre deux états est égale au travail le long d'une transformation réversible. Pour déterminer ce travail, on se ramène alors au calcul de la valeur moyenne d'une force, ce qui à nouveau est accessible par un échantillonnage des configurations. On parle alors souvent de potentiel de force moyenne pour décrire, par exemple, l'énergie libre le long d'une réaction de dissociation. Cependant, comme ce travail ne dépend pas du chemin suivi, puisque c'est la différence entre deux fonctions d'état, on peut tout à fait suivre des chemins non physiques, en faisant varier un paramètre d'ordre fictif. Ce peut être, par exemple, l'insertion progressive d'une particule en faisant croître son rayon.

Cette méthode d'intégration thermodynamique offre alors la possibilité de déterminer la différence d'énergie libre entre deux situations avec des potentiels d'interactions différents. Ceci a le gros avantage d'autoriser la détermination d'énergie libre absolue si on peut se ramener à un système pour lequel l'énergie libre est connue analytiquement (potentiels harmoniques, cristal d'Einstein) ou numériquement avec une bonne précision (comme pour le fluide de Lennard-Jones). Dans ce dernier cas, l'énergie libre est obtenue par intégration de l'équation d'état à partir de la limite basse densité, où l'on peut supposer le gaz parfait.

Jusqu'ici, nous avons contraint le système à une valeur fixée d'un paramètre d'ordre, qui décrit la transformation d'un état à un autre. Si au contraire le système est laissé libre, libre par exemple d'effectuer des réactions d'association-dissociation, alors une dernière définition de l'énergie libre peut être exploitée : il s'agit de l'énergie libre de Landau qui définit l'énergie libre comme le logarithme de la probabilité de trouver le système dans un état donné. La constante de la réaction d'association sera alors simplement écrite comme le logarithme du rapport de la probabilité de l'état dissocié et de la probabilité de l'état associé. La difficulté ici provient du fait qu'il est nécessaire d'échantillonner suffisamment les deux états ; or une barrière importante peut exister entre ceux-ci, ce qui va rendre les transitions très peu probables. La méthode d'Umbrella Sampling permet de forcer le système à échantillonner ces différents états intermédiaires, mais cette technique permet difficilement de traiter le cas où les différents états sont repérés par plusieurs coordonnées, appelées paramètres d'ordre. Il a alors été proposé d'accélérer l'exploration de cette surface d'énergie libre en parcourant les régions importantes de l'espace des paramètres avec un temps caractéristique beaucoup plus petit que le temps physique des transitions entre états stables. Là aussi, de nombreuses techniques ont été développées, dont les principales – l'algorithme de Wang-Landau [11] pour les simulations Monte-Carlo et la métadynamique [12] pour la dynamique moléculaire – ont pour principe de forcer le système à quitter une région déjà explorée. D'autres méthodes consistent par exemple à échantillonner la surface d'énergie libre à une température beaucoup plus grande que la température physique servant à définir l'énergie libre [13].

Mécanismes réactionnels en solution

Une surface d'énergie libre ainsi déterminée en fonction d'un petit nombre de paramètres d'ordre tels que la distance

entre des réactifs, une torsion ou la position d'une molécule clé du solvant, la polarisation du solvant, ou tout autre paramètre pertinent, constitue le point de départ pour étudier les mécanismes réactionnels, permettant par exemple d'identifier des états de transition. Cependant, il est nécessaire pour aller plus loin de connaître la dynamique sur cette surface d'énergie libre, dynamique qui n'est pas la simple dynamique de Newton car on a considérablement réduit la description du système. Seule cette dynamique permet de remonter à la cinétique de la réaction, mais aussi de distinguer une coordonnée lente qui va moduler cette cinétique d'une coordonnée rapide qui lui est indifférente. Surtout, la dynamique permet de tester le choix des paramètres d'ordre : est-ce qu'une fois passé l'état de transition putatif, le système évolue bien vers les produits de la réaction.

Pour étudier alors les mécanismes réactionnels, une nouvelle approche consiste à étudier directement les propriétés des trajectoires réactives. Ces trajectoires sont les trajectoires microscopiques qui dans le passé partent de l'état réactif et évoluent vers l'état produit (sans repasser par l'état réactif) : on parle de chemins de transitions [14]. Ces chemins peuvent être naïvement extraits d'une dynamique très longue au cours de laquelle un grand nombre de réactions entre les états produits et réactifs ont lieu. On ne regarde alors que les portions de trajectoire où on observe une telle transition entre les réactifs et les produits. Ceci est peu efficace car le système passe beaucoup de temps dans l'état produit ou dans l'état réactif avant d'effectuer une transition entre ces deux états. Il est cependant possible d'échantillonner directement les chemins de transition comme nous avons précédemment échantillonné les configurations, et là encore, la méthode Monte-Carlo est une méthode de choix. Plus encore pour l'échantillonnage des chemins, il est important d'utiliser des biais, et là aussi, des méthodes de biais ont été développées, en amenant progressivement des chemins partant des réactifs à rejoindre les produits.

Une fois obtenus ces chemins, la détermination des mécanismes réactionnels est ramenée à l'analyse des chemins de transition afin de déterminer les caractéristiques communes à ceux-ci. On cherche alors à décrire le mécanisme réactionnel par une coordonnée de réaction qui décrit l'évolution du système, des réactifs aux produits. Cette coordonnée de réaction doit distinguer les configurations qui appartiennent aux états réactifs et produits, mais aussi celles appartenant à l'état de transition. Pour cela, une nouvelle quantité a été introduite : le *commiteur* [14] d'une configuration, qui est la probabilité qu'une trajectoire aboutisse à l'état produit. Le commiteur permet de tester si un paramètre ou un ensemble de paramètres choisis conduit à une bonne coordonnée de réaction, distinguant les configurations de commiteurs différents. On pense à l'heure actuelle que la meilleure coordonnée de réaction est le commiteur lui-même : par le commiteur, on cherche à prédire l'évolution future probable d'un système vers l'état produit ou vers l'état réactif [15].

Il y a cependant une spécificité propre à la modélisation des réactions chimiques. Au cours de ces réactions, les électrons sont mis en jeu et les champs de forces utilisés doivent donc pouvoir rendre compte de ces réarrangements électroniques : brisures et formations de liaisons chimiques. Notons à ce propos que l'état électronique du système peut permettre aussi de définir un paramètre d'ordre pour décrire une réaction chimique : position des doublets électroniques, énergie des orbitales frontières... La dynamique moléculaire *ab initio* [16] consiste alors à coupler la dynamique moléculaire à un calcul de structure électronique à chaque

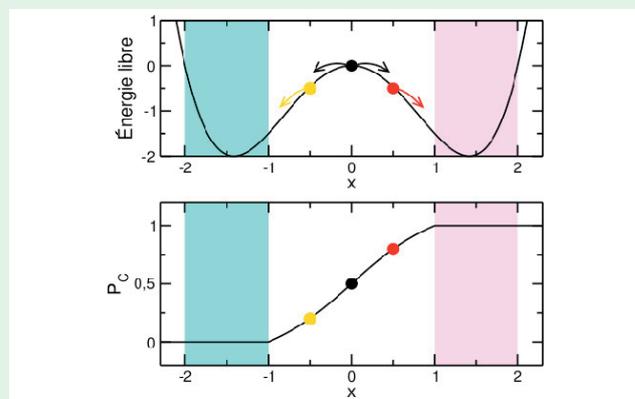
Encadré 7

Qu'est-ce que le commiteur ? Un exemple à une dimension

Considérons une particule brownienne à une dimension évoluant sur une surface d'énergie libre présentant un double puits (figure ci-dessous, panneau du haut). Cette surface d'énergie libre possède deux états stables, que nous désignerons comme l'état réactif (en bleu clair) et l'état produit (en rose clair) et on s'intéresse à la transition entre état réactif et état produit. Prenons trois configurations initiales du système : une (point orange) à gauche de la barrière, une (point noir) au sommet de la barrière, qui constitue l'état de transition du système, et une dernière (point rouge) à droite de la barrière. Des trajectoires partant du sommet de la barrière auront une chance sur deux, le système étant « indécis », d'aboutir dans l'état produit, et une chance sur deux de revenir dans l'état réactif (flèches noires). En revanche, des trajectoires partant des deux autres configurations initiales aboutiront avec une grande probabilité dans l'état produit ou dans l'état réactif respectivement (flèches rouge et orange).

Le commiteur, P_C , est alors la probabilité pour chaque configuration initiale qu'une trajectoire partant de ce point aboutisse dans l'état produit (panneau du bas). Il est proche de 0 pour le point orange et symétriquement proche de 1 pour le point rouge. Il vaut $\frac{1}{2}$ pour l'état de transition, point noir. De manière générale, le commiteur permet de distinguer les configurations qui appartiennent encore à l'état

réactif ($P_C < \frac{1}{2}$, point orange) des configurations appartenant déjà à l'état produit ($P_C > \frac{1}{2}$, point rouge). Dans des situations plus complexes que ce simple exemple, l'état de transition peut alors être repéré à partir de cette condition sur le commiteur, sans d'ailleurs nécessairement connaître la surface d'énergie libre.



configuration permettant d'obtenir les forces sur les atomes. Malgré de nombreux succès et un développement important, cette technique reste limitée à l'étude de quelques dizaines à centaines d'atomes. Il est possible d'augmenter significativement la taille des systèmes simulés, en particulier dans le but d'étudier la réactivité de molécules biologiques, par des méthodes mixtes classiques-quantiques. Dans ces méthodes, seule la région directement impliquée dans la réaction est traitée par des méthodes de chimie quantique, tandis que l'environnement (solvant, reste de la protéine) est représenté par des champs de forces classiques. Récemment, des champs de forces réactifs autorisant la réorganisation des liaisons chimiques avec un coût proche des potentiels empiriques ont été proposés.

La spectroscopie, dépendant du temps en particulier, permet d'étudier expérimentalement les mécanismes réactionnels. La modélisation, et là encore la dynamique moléculaire *ab initio* qui permet d'avoir accès à des grandeurs spectroscopiques, est complémentaire de ces techniques expérimentales en permettant l'interprétation des spectres expérimentaux et en validant les modèles développés (voir encadré 4, p. 73).

Mécanique statistique à différentes échelles

Même avec des méthodes astucieuses d'exploration de l'espace des configurations permettant de « forcer » certains événements rares (franchissements d'importantes barrières de potentiel), les systèmes moléculaires complexes impliquant des mouvements collectifs très lents peuvent difficilement être abordés avec des méthodes de simulation moléculaire tout-atome. C'est le cas par exemple des processus membranaires, des mécanismes de repliement des protéines ou d'auto-assemblage de biomolécules ou d'objets nanométriques. Il faut alors essayer de décrire la matière avec une résolution plus grossière que l'atome et définir des grains élémentaires regroupant plusieurs, voire un grand nombre d'atomes, ainsi que les interactions effectives entre ces grains : c'est le domaine de la modélisation gros grains. Une fois les grains et leurs interactions définis à l'échelle adéquate, les mêmes outils de mécanique statistique que ceux décrits précédemment et les mêmes outils de simulations

(Monte-Carlo, dynamique moléculaire) – ou dynamique brownienne si l'influence du solvant est modélisée par un écrantage électrostatique et par des forces de friction – peuvent être déroulés. Plusieurs modèles gros grains avec une échelle de description de l'ordre de la dizaine d'atomes ont été développés depuis une dizaine d'années pour l'étude des membranes lipidiques [17-18] et plus récemment pour l'étude des interactions protéine-protéine, protéine-acide nucléique et protéine-membrane [18-19]. Ce premier glissement d'échelle permet de gagner trois ordres de grandeur dans les temps de simulation accessibles et a permis d'éclaircir à un niveau quasi atomique nombre de processus membranaires comme la fusion, l'endo- ou exocytose, l'électroporation, la pénétration de molécules anesthésiques ou antibiotiques dans le milieu intracellulaire. L'extension de ces modèles à la prédiction systématique de la structure et de la stabilité des complexes de protéines est en cours. Pour continuer dans cette procédure de « zoom arrière » – en gardant autant que possible une approche systématique de chimiste théoricien –, les grains élémentaires peuvent être étendus à des structures secondaires de protéines, à des protéines entières, à des particules colloïdales ou à des nanoparticules, toutes ces entités pouvant être décrites par exemple par une frontière diélectrique et une distribution de charge. Dans cette veine, Marie Jardat et son équipe à Paris ont développé récemment des méthodes multi-échelles systématiques pour définir des potentiels effectifs rigoureux entre nano-objets chargés en présence de sel et pouvoir simuler, par exemple, des assemblées colloïdales ou des interactions protéines-ADN ou nanoparticules-ADN [20]. Aux États-Unis, A. Elcock et son équipe sont arrivés récemment à la simulation d'un modèle simplifié de cytoplasme bactérien incluant les 50 protéines les plus abondantes. Ils ont pu caractériser ainsi les phénomènes de diffusion et de rencontre dans ce type de milieu compact et engorgé [21]. Le défi à venir est de pouvoir conserver à ces échelles la notion de spécificité moléculaire, qui est essentielle pour la reconnaissance et la fonction, et de faire en sorte que des biomolécules puissent s'auto-assembler *in silico* pour former des structures biologiques opérantes.

Au bout du glissement d'échelle, la matière peut être assimilée comme un milieu continu et décrite par un ensemble de champs macroscopiques, grandeurs dont la valeur dépend

de la position dans l'espace (par exemple la densité locale de molécules, la densité locale de polarisation ou de charge ionique, le potentiel électrostatique local...) et éventuellement du temps. C'est le domaine de l'électrostatique des milieux continus, des équations cinétiques de réaction-diffusion et de l'hydrodynamique au sens large couplant réactivité et transport de matière et de chaleur. L'électrostatique des milieux continus en particulier est une approximation très répandue en chimie quantique pour incorporer à moindre coût les effets de solvant dans un calcul de structure électronique (méthode dite du milieu continu polarisé, PCM [22]), ou pour décrire l'environnement aqueux et ionique en modélisation biomoléculaire (méthode dite de Poisson-Boltzmann, PB). Bien que représentant l'alliance de la carpe et du lapin, le modèle microscopique le plus élaboré pour le soluté et une représentation très simplifiée du solvant environnant, ces méthodes peuvent être paramétrées pour produire des grandeurs énergétiques convenables à un coût numérique raisonnable, comparé par exemple à des méthodes hybrides QM/MM en chimie quantique (voir l'article de X. Assfeld et N. Ferré p. 43).

La notion de champ n'est cependant pas réservée au monde macroscopique, et on peut développer une mécanique statistique des champs, basée sur la notion de densité microscopique locale au sein du milieu, qui est valable à l'échelle moléculaire. C'est un défi actuel que de remplacer les modèles continus macroscopiques de solvation, type milieu continu polarisé ou Poisson-Boltzmann, par des méthodes continues de champs microscopiques, basées sur la théorie des équations intégrales [23] ou de la fonctionnelle de la densité moléculaire [24], et capables de reproduire/prédire de façon précise et extrêmement rapide par rapport aux simulations moléculaires la structure microscopique tridimensionnelle d'un solvant et de son cortège ionique au voisinage d'un soluté, ainsi que l'énergie libre de solvation correspondante.

Conclusion

Nous concluons en revenant sur le titre de notre article : les méthodes de mécanique statistique moléculaire, développées dans les années 1970 pour comprendre le comportement des liquides simples, se sont étendues progressivement dans les décennies suivantes pour comprendre les propriétés des liquides moléculaires, des mélanges et des solutions. L'orée du siècle a vu fleurir un bouquet de méthodes astucieuses d'exploration de l'espace des phases pour pouvoir caractériser des phénomènes aux temps longs – ou des événements rares –, en particulier les réactions chimiques en solution, avec des hypothèses minimales sur le mécanisme réactionnel attendu et les coordonnées de réaction pertinentes.

De façon concomitante, les algorithmes de simulation et les outils d'analyse statistique développés ont permis d'augmenter les échelles spatiales scrutées et d'aller vers l'étude, au niveau moléculaire, de liquides complexes (liquides ioniques à température ambiante, cristaux liquides, polymères fondus, solutions colloïdales...), d'interfaces liquide/solide, ou de la matière biologique.

Enfin, le développement de potentiels effectifs (ou gros grains) a permis d'appliquer les mêmes outils de mécanique statistique à des objets élémentaires de la taille du nanomètre, objets par ailleurs complexes vus à l'échelle atomique. L'étude des assemblées de tels objets et de leur possible auto-organisation (pour aller en biologie par exemple vers la modélisation supramoléculaire d'une cellule) constitue un des défis majeurs pour les années à venir.

Propriétés d'une gouttelette d'eau confinée

- (1) Les physiciens diront que l'hélium à 0 K est liquide à cause des fluctuations quantiques. Mais restons ici chimistes : gardons l'agitation thermique comme seule source du mouvement moléculaire !
- (2) Moore avait observé que la puissance des ordinateurs double environ tous les 18 mois.
- [1] Boutin A., Vuilleumier R., De Boltzmann aux expériences *in silico*, *L'Act. Chim.*, N° spécial « La chimie prépare notre avenir », vol. 2, **2011**, 353-354, p. 61.
- [2] Marx D., Hutter J., *Ab-initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, **2009**.
- [3] McQuarrie D., *Statistical Mechanics*, University Science Book, **2000**.
- [4] Hansen J.P., McDonald I.R., *The Physics of Simple Liquids*, Academic Press, 3rd ed., **2006**.
- [5] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E., Equation of state. Calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, **1953**, **21**, p. 1087.
- [6] Alder B., Wainwright T.E., Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.*, **1957**, **27**, p. 1208.
- [7] Verlet L., Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.*, **1967**, **159**, p. 98.
- [8] Rahman A., Stillinger F.H., Molecular dynamics study of liquid water, *J. Chem. Phys.*, **1971**, **55**, p. 3336.
- [9] Levitt M., Warshel A., Computer-simulation of protein folding, *Nature*, **1975**, **253**, p. 694.
- [10] Freddolino P.L., Arkhipov A.S., Larson S.B., McPherson A., Schulten K., Molecular dynamics simulations of the complete satellite tobacco mosaic virus, *Structure*, **2006**, **14**, p. 437.
- [11] Wang F., Landau D.P., Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, **86**, p. 2050.
- [12] Laio A., Parrinello M., Escaping free-energy minima, *PNAS*, **2002**, **99**, p. 12562.
- [13] Maragliano L., Vanden-Eijnden E., Single-sweep methods for free energy calculations, *J. Chem. Phys.*, **2008**, **128**, p. 184110.
- [14] Dellago C., Bolhuis P.G., Geissler P.L., Transition path sampling, *Adv. Chem. Phys.*, **2002**, **123**, p. 1.
- [15] Metzner P., Schütte C., Vanden-Eijnden E.J., Illustration of transition path theory on a collection of simple examples, *Chem. Phys.*, **2006**, **125**, p. 084110.
- [16] Car R., Parrinello M., Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, **55**, p. 2471.
- [17] Shelley J.C., Shelley M.Y., Reeder R.C., Bandyopadhyay S., Klein M.L., A coarse grain model for phospholipid simulations, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**, p. 4464.
- [18] Marrink S.J., Risselada H.J., Yefimov S., Tieleman D.P., de Vries A.H., The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**, p. 7812; Monticelli L., Kandasamy S.K., Periole X., Larson R.G., Tieleman D.P., Marrink S.J., The MARTINI coarse grained forcefield: extension to proteins, *JCTC*, **2010**, **4**, p. 819.
- [19] Basdevant N., Borgis D., Ha-Duong T. *et al.*, A coarse-grained protein potential derived from an all-atom force field, *J. Chem. Phys. B*, **2007**, **11**, p. 9390 ; Modelling protein-protein recognition in solution using the coarse-grained force-field SCORPION, *J. Chem. Theory Comp.*, **2013**, **9**, p. 803.
- [20] Dahirel V., Paillulon F., Jardat M. *et al.*, Non specific DNA-protein interaction: why proteins can diffuse along DNA, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, **102**, p. 228101 ; Effective interaction between charged nanoparticles and DNA, *PCCP*, **2011**, **13**, p. 12603.
- [21] McGuffee S.R., Elcock A.H., Diffusion, crowding and protein stability in a dynamic molecular model of the bacterial cytoplasm, *PLoS Comp. Biol.*, **2010**, **6**, p. e1000694.
- [22] Tomasi J., Menucci B., Cammi R., Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.*, **2005**, **105**, p. 2999.
- [23] Yoshida N., Imai T., Phongphanphane S., Kovalenko A., Hirata F., Molecular recognition in biomolecules studied by statistical-mechanical integral-equation theory of liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, **113**, p. 873.
- [24] Borgis D., Gendre L., Ramirez R., Molecular density functional theory: application to solvation and electron-transfer thermodynamics in polar solvents, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, **116**, p. 2504.



D. Borgis



A. Boutin



R. Vuilleumier

Daniel Borgis (auteur correspondant) et **Anne Boutin** sont directeurs de recherche au CNRS, et **Rodolphe Vuilleumier**, chargé de recherche, au Pôle de Physico-Chimie Théorique (UMR 8640 ENS/CNRS/UPMC), École Normale Supérieure, Paris*.

* Pôle de Physico-Chimie Théorique, UMR 8640 ENS/CNRS/UPMC, ENS, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris.
Courriels : daniel.borgis@ens.fr ; anne.boutin@ens.fr ; rodolphe.vuilleumier@ens.fr

La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable

Philippe Sautet

Résumé Le développement d'une chimie durable nécessite un meilleur contrôle des réactions chimiques et de leur sélectivité. Ceci peut être réalisé par la mise en place de catalyseurs performants et innovants. La modélisation par chimie théorique est une approche très utile pour mieux comprendre les étapes élémentaires à la surface du catalyseur et mettre en place de nouveaux catalyseurs permettant de faciliter la réaction et d'améliorer sa sélectivité. Après une présentation rapide des méthodes de chimie théorique pour l'étude de la catalyse hétérogène, cet article montre, sur l'exemple de l'hydrogénation sélective du butadiène en butène, comment l'exploration du profil énergétique de la réaction permet de comprendre pourquoi la sélectivité est faible dans le cas du platine et comment son alliage avec l'étain permet d'obtenir une sélectivité totale.

Mots-clés Réactions chimiques, sélectivité, catalyse hétérogène, DFT, chemin de réaction, état de transition, butadiène, hydrogénation, platine, étain.

Abstract **Theoretical chemistry: a key method for a sustainable chemistry**
The development of a sustainable chemistry requires a better control of chemical reactions and of their selectivity. This can be achieved by efficient and innovative catalysts. For this goal, modelling with theoretical chemistry is a very useful approach in order to better understand the elementary steps at the surface of the catalyst and to design new catalysts to render the chemical reactions easier and more selective. After a quick presentation of the theoretical methods adequate for the study of heterogeneous catalysis, this article shows, on the example of the selective hydrogenation of butadiene in butene, how the exploration of reaction energy profiles allows us to understand why the selectivity is poor in the case of platinum and how its alloying with tin permits to achieve a total selectivity.

Keywords Chemical reactions, selectivity, heterogeneous catalysis, DFT, reaction pathway, transition state, butadiene, hydrogenation, platinum, tin.

La chimie : ange ou démon ?

La chimie a aujourd'hui un impact majeur sur notre société, et ceci dans plusieurs domaines [1-2]. Pour notre santé, elle propose des approches innovantes de diagnostic (avec par exemple des molécules comme agent de contraste pour l'imagerie médicale IRM) ; elle crée de nouveaux médicaments ou des procédés innovants permettant leur vectorisation et leur ciblage dans l'organisme. La chimie innove pour concevoir de nouveaux matériaux, avec des composés hybrides multifonctionnels. Elle contribue à la qualité de notre environnement par une analyse de plus en plus fine des polluants et la mise en place de méthodes performantes de dépollution. Enfin, pour rester concis, elle contribue de façon majeure à la transformation de nos énergies, énergie fossile bien sûr avec le raffinage, mais aussi énergies renouvelables, comme la production de produits valorisés ou de carburants à partir de la biomasse, ou encore la création de dispositifs pour l'utilisation de l'énergie solaire [3].

Cependant, malgré cet apport majeur à chaque jour de notre vie, la chimie a souvent une image négative dans les médias et dans notre société. Elle apparaît comme une industrie polluante, qui utilise des réactifs agressifs et génère en plus des produits souhaités tout un ensemble de sous-produits indésirables, de déchets. Pourquoi un tel contraste entre l'apport de la chimie et son image ? Peut-on changer cela ?

La difficulté principale est placée dans les fondements même de la chimie, science qui casse et forme les liaisons

« chimiques » entre les atomes pour créer de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux. En effet, pour casser les liaisons chimiques, il faut fournir de l'énergie, franchir une barrière. L'image intuitive est celle du marcheur en montagne qui doit passer un col entre deux vallées. Cette énergie peut être communiquée à la molécule en élevant la température, en travaillant à haute pression, ou en utilisant des réactifs eux-mêmes peu stables, de haute énergie. Dans ces conditions, la réaction chimique demande beaucoup d'énergie, et passant par des barrières hautes, le contrôle fin des produits formés est difficile, entraînant la présence de sous-produits qui doivent être traités. Une autre approche très élégante consiste à mettre en place une catalyse [4]. Une molécule ou un matériau additionnels sont impliqués ; leur rôle est d'abaisser la barrière d'énergie pour aboutir à un chemin de réaction plus facile, pour passer par un col plus bas (*figure 1*).

La catalyse est une des clés pour une chimie éco-efficace et respectueuse de l'environnement car elle permet de mener les réactions dans des conditions douces, avec une très haute sélectivité, et donc en générant très peu, voire pas du tout de déchets. Pour cela, il est cependant nécessaire de concevoir des catalyseurs performants. Il existe deux approches dans cette voie : la première consiste à essayer un grand nombre de formulations en utilisant un outil de test à haut débit ; la seconde passe par une compréhension fine des mécanismes de la catalyse à l'échelle moléculaire, afin de proposer une conception raisonnée de nouveaux catalyseurs encore plus efficaces.

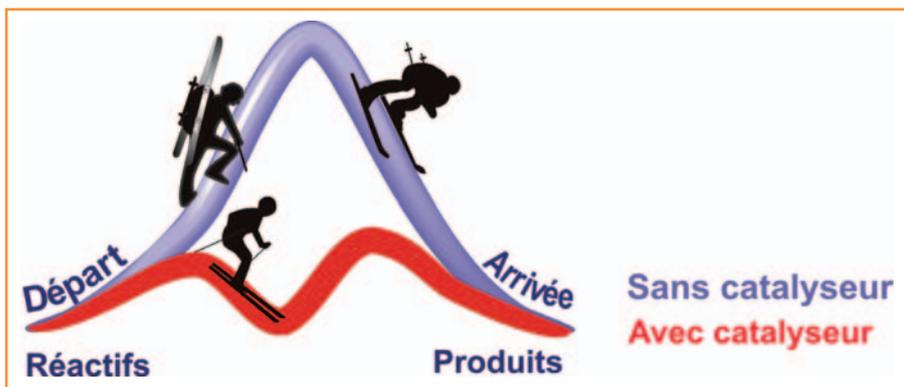


Figure 1 - La catalyse facilite les réactions chimiques en abaissant la barrière énergétique.

Méthodes de chimie théorique pour la catalyse hétérogène

Dans ce contexte, la chimie théorique et la simulation moléculaire jouent aujourd'hui un rôle majeur pour comprendre tout d'abord la structure des catalyseurs et leur rôle pour la réaction chimique, mais aussi pour prédire et concevoir de nouveaux catalyseurs [5-9]. Comme l'on souhaite casser et former des liaisons chimiques à la surface du catalyseur, les méthodes à base de champs de forces, très populaires pour les applications en biochimie, sont ici d'une utilité très limitée. En effet, ces méthodes sont adaptées pour décrire des systèmes chimiques proches de leur géométrie d'équilibre, mais ne permettent pas de représenter la barrière d'énergie lorsque l'on quitte cet équilibre pour casser une liaison. On peut souligner cependant l'effort récent afin de développer des champs de forces dits réactifs, qui permettent dans une certaine mesure l'étude de chemins de réactions [10].

Les molécules sont constituées de noyaux atomiques et d'électrons. La force des liaisons chimiques entre les atomes et l'évolution de l'énergie lorsque l'on casse une liaison sont assurées par les électrons qui forment en quelque sorte le « liant » entre les atomes et assurent la cohésion de la molécule. Le traitement de la structure des électrons au sein des molécules relève de l'équation de Schrödinger et de la discipline appelée « chimie quantique » (voir les articles sur les méthodes dans ce même numéro) [11] :

$$H_{el}\Psi = E_{el}\Psi, \text{ avec } H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee}$$

L'équation de Schrödinger lie cette énergie électronique E_{el} et la fonction d'onde Ψ , dont le module au carré représente la probabilité de présence des électrons dans l'espace, au travers de l'hamiltonien H_{el} , opérateur décrivant outre l'énergie cinétique des électrons T_e , les termes d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons, V_{ne} , d'une part, et entre les électrons eux-mêmes, V_{ee} , d'autre part. Malgré sa simplicité formelle, l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique pour les molécules contenant plus d'un électron (c'est-à-dire quasiment toutes...). La difficulté vient des termes d'interaction entre électrons, qui impliquent que le mouvement d'un électron dépend de la position instantanée de tous les autres. Il faut donc mettre en œuvre des approximations et recourir à des approches numériques de calcul intensif.

Deux familles de méthodes ont été développées. La première vise à obtenir une solution approchée de la fonction d'onde Ψ , une fonction complexe dépendant des

coordonnées de chaque électron. Les méthodes les plus évoluées dans cette classe, appelées post Hartree-Fock, sont précises mais limitées à des systèmes de petites tailles, ce qui les rend peu appropriées pour la modélisation de réaction sur des catalyseurs hétérogènes.

La deuxième approche est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où l'on utilise comme variable fondamentale non plus la fonction d'onde mais la densité électronique $\rho(r)$, une fonction plus simple dépendant uniquement des trois coordonnées d'espace x , y et z . Cette simplification est totalement justifiée par le théorème d'Hohenberg et Kohn, qui rend la théorie de la fonctionnelle de la densité formellement exacte [12]. Cependant, la dépendance de l'énergie vis-à-vis de la densité $E[\rho(r)]$ n'est pas connue et, là aussi, il faut recourir à des approximations. La théorie de la fonctionnelle de la densité est alors un peu moins précise que les méthodes de la fonction d'onde, mais elle permet d'aborder des systèmes de taille beaucoup plus grande (jusqu'à environ mille atomes). C'est la méthode de choix pour l'étude théorique des catalyseurs hétérogènes et de la réactivité catalytique. Dans cet article, nous avons utilisé le code DFT période VASP [13] et une fonctionnelle dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) de type PW91 [14]. Les fonctions mono-électroniques de Kohn-Sham sont développées sur une base d'ondes planes, avec une énergie de coupure de 400 eV. Le cœur des atomes est décrit dans l'approche PAW (« projector augmented wave ») [15].

Le calcul de chimie quantique fournit l'énergie électronique totale pour chaque géométrie du système considéré. Cependant, nous souhaitons suivre l'énergie tout au long d'une réaction chimique afin de simuler des profils comme ceux de la *figure 1*. Pour cela, il faut mettre en place des méthodes de détermination de chemins de réaction. La *figure 2* illustre le cas simple où l'énergie ne dépend que de deux paramètres géométriques (deux distances interatomiques

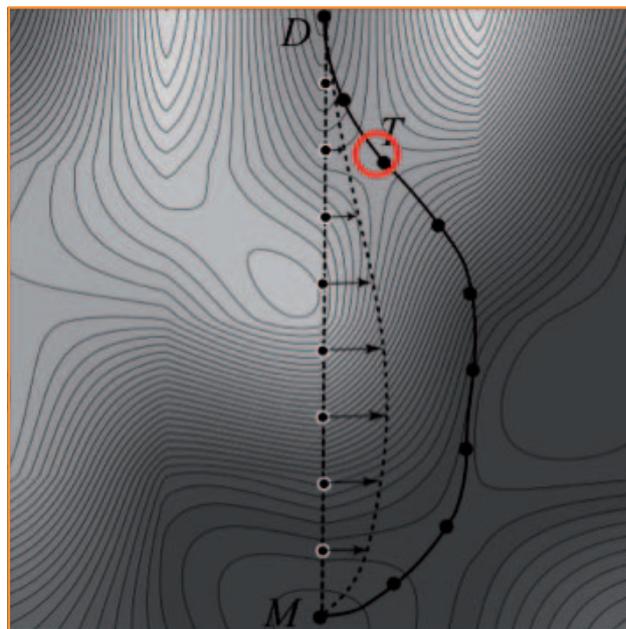


Figure 2 - Surface d'énergie potentielle modèle et détermination du chemin de réaction optimum par la méthode de la bande élastique.

par exemple). On peut alors représenter la surface d'énergie potentielle par une carte $E(x,y)$. Le début et la fin de la réaction sont représentés par les points M et D sur la carte et la recherche du chemin optimum s'apparente à une randonnée en montagne. Comment trouver le col le plus bas permettant de relier deux vallées ? Si on a la carte, la tâche est facile. Dans la réalité, il y a beaucoup plus que deux coordonnées et la détermination complète de la carte d'énergie prendrait beaucoup de temps. On utilise alors la méthode de la bande élastique, illustrée sur la *figure 2* [16] : on établit tout d'abord un chemin initial par interpolation linéaire entre le point de départ et le point d'arrivée (on tire tout droit). Ce chemin est loin d'être optimum (il passe tout près du sommet au centre de la *figure 2*). On dispose un certain nombre de points sur ce chemin initial (huit dans l'exemple choisi). Si on lâche les points indépendamment, ils vont tous tomber dans une vallée, soit vers M, soit vers D. Pour éviter cela, chaque point est relié à son prédécesseur et au suivant par un ressort, une bande élastique, qui empêche les points de trop se séparer. Les points vont alors se déplacer collectivement, latéralement, afin de minimiser l'énergie combinée des huit points, jusqu'à l'obtention du chemin optimal. Ceci permet de déterminer l'énergie du col (cercle rouge) et donc la barrière d'énergie pour aller de M à D. On peut noter sur la *figure 2* qu'un deuxième chemin existe entre M en D, en passant par la gauche, mais que l'énergie du col associée est plus haute.

L'étude des chemins réactionnels s'apparente donc à de la « géographie moléculaire » déterminant les minima d'énergie locaux (intermédiaires réactionnels) et les cols (états de transition) reliant les réactif initiaux aux produits finaux.

La sélectivité, un enjeu majeur en catalyse hétérogène

Comme indiqué plus haut, un réactif chimique peut généralement être engagé dans plusieurs réactions, aboutissant à plusieurs produits. Bien souvent, un seul produit est intéressant et le second apparaît comme un déchet, qui doit être éliminé ou retraité. Il est donc crucial de mettre en place des catalyseurs permettant d'obtenir exclusivement le produit souhaité, en l'absence de tout déchet. Si l'on revient à l'image de la randonnée en montagne, la question de la sélectivité est analogue au cas d'une vallée possédant deux cols qui mènent à deux vallées différentes. Dans quelle vallée sera-t-il le plus facile d'aller ?

La réaction qui va nous intéresser est l'hydrogénation sélective du butadiène en butène, une réaction d'intérêt industriel (*figure 3*). Le problème ici est d'éviter la réaction d'hydrogénation totale qui aboutit au butane, une molécule de peu d'utilité chimique.

Il faut donc mettre en place un catalyseur qui mène exclusivement au butène. Le platine est un catalyseur classique pour l'hydrogénation, mais dans le cas du butadiène, il ne

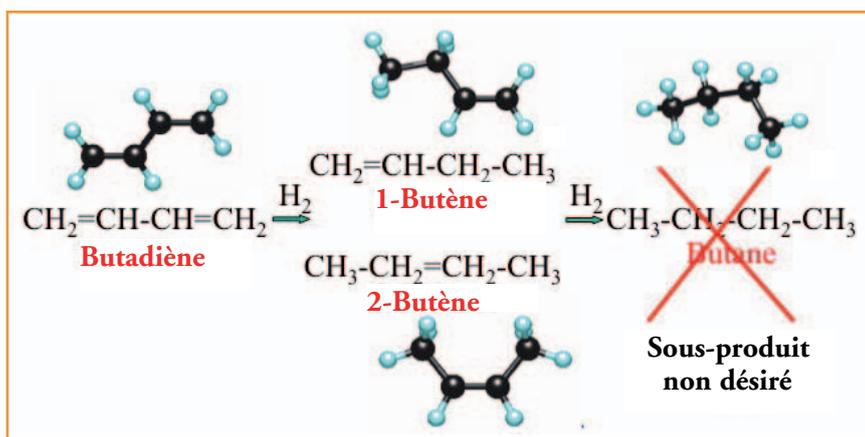


Figure 3 - Hydrogénation sélective du butadiène.

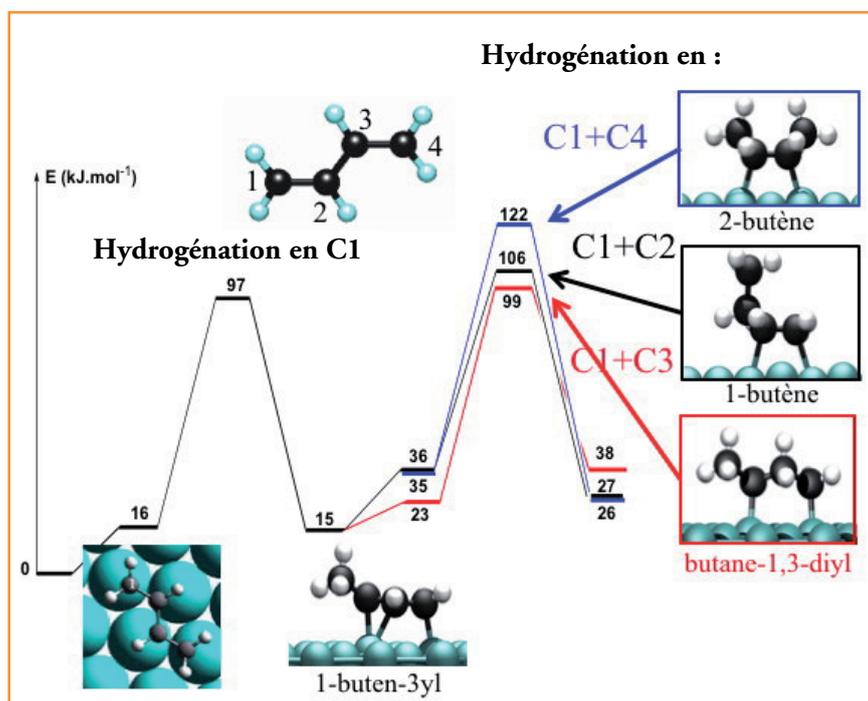


Figure 4 - Chemin de réaction pour l'hydrogénation du butadiène sur le platine.

Les atomes de platine, carbone et hydrogène sont représentés respectivement par de grosses boules bleues, de grosses boules noires ou de petites boules blanches ou bleutées. Reproduit avec autorisation de Valcarel *et al.*, *J. Phys. Chim. B*, **2005**, *109*, p. 14175 [17]. © 2005, American Chemical Society.

conduit pas à une réaction sélective en butène. Le premier point est de comprendre pourquoi. Ceci peut être réalisé en simulant les chemins possibles d'hydrogénation en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'algorithme de la bande élastique (voir plus haut « Méthodes de chimie théorique pour la catalyse hétérogène »).

La *figure 4* montre le profil d'énergie pour les deux premières étapes d'hydrogénation du butadiène sur un catalyseur de platine [17]. Le profil commence à la structure où le butadiène est chimisorbé sur la surface de platine, à plat, chaque atome de carbone étant lié à un atome de platine sur la surface. Deux atomes d'hydrogène sont également adsorbés sur la surface, loin de la molécule. Le mécanisme de la réaction de surface consiste en une séquence de deux étapes élémentaires de formation de liaison C-H. Le chemin le plus favorable en énergie commence par une hydrogénation sur l'atome de carbone terminal, noté ici C1. L'approche de

l'hydrogène au voisinage de la molécule coûte 16 kJ.mol^{-1} et la réaction de formation C-H passe par un état de transition situé à $+97 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après le passage de ce premier col, un premier intermédiaire monohydrogéné est formé sur le catalyseur, le 1-buten-3yl. L'étape clé pour la sélectivité de la réaction est la deuxième hydrogénation. En effet, trois possibilités se présentent. L'attaque sur le carbone C2, voisin de C1, termine l'hydrogénation de la double liaison C1=C2 et aboutit au 1-butène adsorbé après passage d'un état de transition d'énergie 106 kJ.mol^{-1} et une barrière de 91 kJ.mol^{-1} (ligne noire sur la figure 4). L'attaque en C4, *i.e.* sur l'autre extrémité du butadiène, présente une barrière plus importante (le col est plus haut) avec un état de transition à 122 kJ.mol^{-1} (ligne bleue). La formation du 1-butène résultant sera donc moins probable que celle du 2-butène, en accord avec les résultats expérimentaux. Le problème arrive avec l'hydrogénation en C3. En effet, cette étape (ligne rouge) est aussi facile (en considérant la barre d'erreur typique du calcul DFT) que la formation du butène et elle conduit à un intermédiaire inhabituel, le butane-1,3-diyl. Détaché de la surface, cet intermédiaire, hydrogéné en C1 et en C3, serait un diradical, une molécule fortement instable, stabilisé ici par la formation de deux liaisons fortes platine-carbone. Que peut-il advenir de cet intermédiaire de surface ? Il ne peut pas désorber (bien trop instable en phase gaz) et ne peut donc qu'être hydrogéné une troisième et quatrième fois pour aboutir au butane.

Le profil indique donc que sur un catalyseur de platine, deux processus sont possibles, aboutissant à la formation du 1-butène ou du butane, ce qui est en très bon accord avec le résultat expérimental d'une sélectivité de seulement 60-80 % pour l'hydrogénation partielle en butène, le reste correspondant à la formation du butane. L'avantage du catalyseur platine est ici de stabiliser les intermédiaires de réaction qui seraient sinon à haute énergie, comme le 1-buten-3yl. Ceci assure une réaction catalysée facile. Cet avantage se transforme en inconvénient lorsque l'on considère la sélectivité, puisque le platine stabilise aussi l'intermédiaire di-hydrogéné en C1 et C3, qui conduit au butane non désiré.

Ces profils de réaction expliquent donc la mauvaise sélectivité du platine, mais ce qui est bien plus intéressant, ils donnent également des clés pour concevoir un catalyseur plus performant. Une stratégie est en effet de mettre en place un catalyseur développant des liaisons plus faibles avec le carbone, pour éviter la trop forte stabilisation du butane-1,3-diyl. Ceci peut se faire en créant un alliage du platine avec un autre métal. Calcul [18] et expérience [19-20] montrent que l'étain est un élément de choix. En effet, la présence d'étain au voisinage du platine modifie les propriétés électroniques du platine, qui est un peu plus enrichi en électrons, et développe des liaisons plus faibles avec les atomes de carbone des intermédiaires moléculaires.

La figure 5 montre le profil d'énergie obtenu pour les deux premières étapes de l'hydrogénation du butadiène sur l'alliage Pt-Sn. Ce profil est plus complexe que le précédent et après une première étape d'hydrogénation en C1, nous allons nous focaliser sur l'étape de deuxième hydrogénation, qui contrôle la sélectivité. Partant du 1-buten-3yl adsorbé, le chemin associé à

l'attaque en C3 (ligne rouge) est défavorisé par rapport au cas du platine, avec une barrière totale de 117 kJ.mol^{-1} (le col est plus haut par rapport à l'intermédiaire 1-buten-3yl). Le chemin (noir) associé à la deuxième hydrogénation en C2 est au contraire fortement favorisé avec une barrière de seulement 58 kJ.mol^{-1} . La formation du 2-butène est toujours légèrement moins favorable, avec un état de transition 17 kJ.mol^{-1} plus haut en énergie. On voit donc clairement que la formation de l'intermédiaire di-hydrogéné en C1 et C3 est totalement improbable sur le catalyseur alliage Pt-Sn, qui mène exclusivement à la formation du butène souhaité, en accord avec les travaux expérimentaux.

Si l'on se penche plus précisément sur le chemin (noir) de deuxième hydrogénation en C2, partant du 1-buten-3yl adsorbé par les trois carbones insaturés sp^2 , on note la présence de deux intermédiaires métastables (un d'énergie $+1$ et l'autre d'énergie $+12 \text{ kJ.mol}^{-1}$), qui illustrent un changement de mécanisme. Dans le cas du platine, la nouvelle liaison C2-H est formée à partir de la forme adsorbée sur le catalyseur par les trois atomes de carbone sp^2 . Ce n'est pas le cas sur Pt-Sn où le chemin le plus favorable débute par une décooordination partielle de la molécule, pour aboutir à une structure adsorbée uniquement par un atome de carbone (voir figure 5). Les deux minima d'énergie observés correspondent à une position différente sur le catalyseur de l'atome d'hydrogène impliqué dans l'étape d'hydrogénation. Cet intermédiaire partiellement désorbé est moins stable que l'état initial du 1-buten-3yl (de 37 kJ.mol^{-1}), mais il est beaucoup plus réactif. Il conduit en effet à un état de transition de basse énergie pour la formation de la liaison C-H entre l'hydrogène sur la surface et l'atome C2 qui n'interagit plus directement avec la surface Pt-Sn dans le mode partiellement désorbé. L'état de transition possède une structure de métallacycle à six membres (Pt-C-C-C-H-Pt). Ce mécanisme étonnant d'hydrogénation, après désorption partielle de la molécule et impliquant la partie carbonée qui n'est plus liée au catalyseur métallique, a été mis en évidence récemment par le calcul quantique [21].

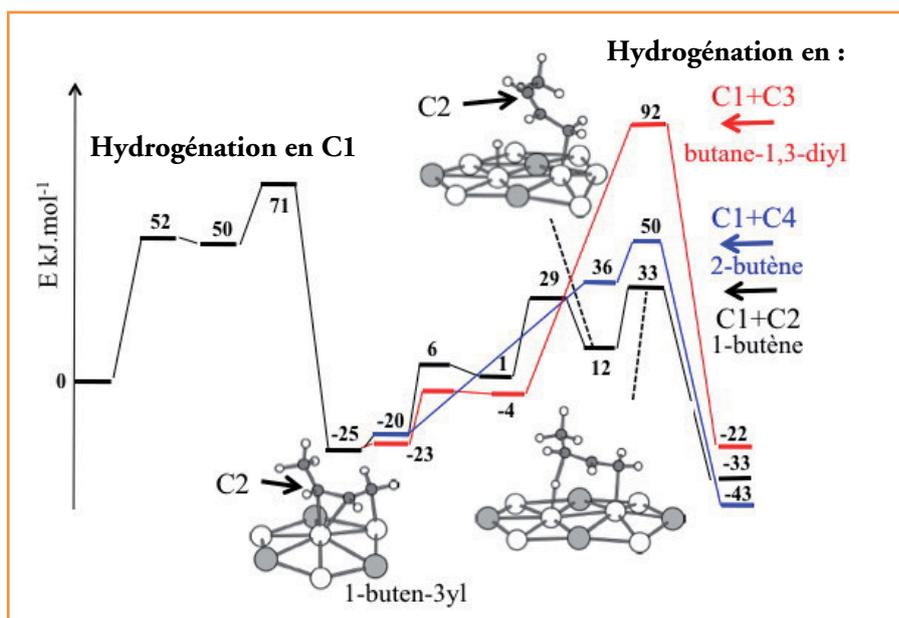


Figure 5 - Chemin de réaction pour l'hydrogénation du butadiène sur l'alliage de platine-étain. Les atomes de platine, d'étain, de carbone et d'hydrogène sont représentés respectivement par de grosses boules blanches, de grosses boules grises, de petites boules grises et de petites boules blanches. Reproduit avec autorisation du *Journal of Catalysis*, Vigné et al., 2010, 275, p. 129 [18]. © 2010, Elsevier.

Conclusion et perspectives

Dans cet article, nous avons souligné que la chimie théorique est devenue aujourd'hui une science clé pour la compréhension des mécanismes catalytiques et pour la mise en place de nouveaux catalyseurs performants. Nous avons utilisé pour cela l'exemple de la réaction d'hydrogénation partielle du butadiène en butène. La simulation permet de comprendre quels sont les facteurs qui contrôlent le chemin réactionnel suivi sur la surface d'énergie potentielle. Elle montre en particulier comment le choix du catalyseur peut modifier les barrières, les cols, des chemins en compétition et ainsi contrôler la nature du produit formé.

D'autres exemples auraient pu être choisis. La chimie est aujourd'hui face à la nécessité de changer de matières premières, afin de passer de ressources issues du pétrole vers des matières premières renouvelables, comme la biomasse. Les molécules extraites de la biomasse sont très différentes des hydrocarbures issus du pétrole. La différence majeure est qu'elles contiennent une fraction importante d'oxygène. De nouvelles réactions et de nouveaux catalyseurs doivent donc être mis en place pour transformer ces matières premières en molécules utiles pour notre société. C'est par exemple le projet scientifique de la nouvelle unité « Eco-Efficient Products and Processes » créée en 2011 par Solvay, le CNRS, l'École Normale Supérieure de Lyon et l'East Central Normal University à Shanghai. La chimie théorique est couplée à l'expérience dans la compréhension des mécanismes de transformation catalytique de molécules issues de la biomasse [22].

Une autre ressource renouvelable et propre est l'énergie du Soleil. Peut-on l'utiliser pour transformer des molécules ? Tout à fait : l'énergie solaire pourrait être utilisée pour activer des molécules stables, et par exemple casser l'eau en hydrogène et oxygène, ou bien transformer le dioxyde de carbone en méthane ou en molécule fonctionnelle pour la chimie. Cependant, un gros effort de mise en place de nouveaux « photo » catalyseurs est nécessaire pour réaliser ces réactions efficacement (aujourd'hui on sait produire de l'hydrogène à partir d'eau [23], mais le rendement quantique est insuffisant pour une réalisation industrielle). Dans ce domaine aussi, la chimie théorique, pour ses capacités de compréhension et de prédiction, est associée à l'expérience dès la conception de ces nouveaux photocatalyseurs [24].

La chimie théorique, en guidant l'expérience pour la conception de catalyseurs, ou pour l'utilisation de nouvelles ressources renouvelables (biomasse, énergie solaire...), joue donc dès maintenant un rôle clé pour le développement d'une chimie mieux maîtrisée, moins consommatrice d'énergie, et respectueuse de l'environnement et de ses ressources. Avec le développement constant de nouvelles méthodes encore plus performantes et l'avènement d'ordinateurs encore plus puissants, l'impact de la chimie théorique ne pourra que croître dans le futur, pour le bénéfice d'une chimie durable.

L'auteur remercie Agnieszka Ruppert pour la réalisation de la figure 1 et David Loffreda pour la figure 2.

Références

- [1] N° spécial « Chimie et vie quotidienne », *L'Act. Chim.*, nov. 1999.
 [2] www.cite-sciences.fr/fr/bibliotheque-bsi/contenu/c/1248112308426/chimie-du-quotidien

- [3] Lincot D., L'énergie photovoltaïque : les responsabilités nouvelles de la chimie !, *L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, p. 52.
 [4] Lambert J.-F., Bordes Richard E., Qu'est-ce que la catalyse ?, *L'Act. Chim.*, 2002, 253-254, p. 4.
 [5] Sautet P., La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, 2002, 253-254, p. 73.
 [6] Göttl F., Sautet P., Density functional theory as a key approach in surface chemistry and heterogeneous catalysis, Chap. 7.34, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd ed., K. Poeppelmeier, J. Reedijk (eds), Elsevier, 2013.
 [7] Sautet P., Quantum chemistry as a tool for an atomic scale description of heterogeneous catalyst, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, M. Che, J.C. Védrine (eds), Wiley, 2012.
 [8] *Computational Methods in Catalysis and Materials Science*, Wiley-VCH, R.A. van Santen, P. Sautet (eds), 2009.
 [9] Norskov J.K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C.H., Towards the computational design of solid catalysts, *Nat. Chem.*, 2009, 1, p. 37.
 [10] Mueller J.E., van Duin A.C.T., Goddard W.A., Development and validation of reaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, p. 4939.
 [11] Atkins P., Friedman R., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2005.
 [12] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 1964, 136, p. 864.
 [13] Kresse G., Hafner J., *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, p. 558.
 [14] Perdew J.P., Wang Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 1992, 45, p. 13244.
 [15] Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 1999, 59, p. 1758.
 [16] Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H., A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, p. 9901.
 [17] Valcarcel A., Clotet A., Ricart J.M., Delbecq F., Sautet P., Selectivity control for the catalytic 1,3-butadiene hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) surfaces: Radical versus closed-shell intermediates, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, p. 14175.
 [18] Vigné F., Haubrich J., Loffreda D., Sautet P., Delbecq F., Highly selective hydrogenation of butadiene on Pt/Sn alloy elucidated by first-principles calculations, *J. Catal.*, 2010, 275, p. 129.
 [19] Jugnet Y., Sedrati R., Bertolini J.-C., Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt₃Sn(111) alloys: comparison to Pt(111), *J. Catal.*, 2005, 229, p. 252.
 [20] Zhao H., Koel B.E., Hydrogenation of 1,3-butadiene on two ordered Sn/Pt(111) surface alloys, *J. Catal.*, 2005, 234, p. 24.
 [21] Delbecq F., Loffreda D., Sautet P., Heterogeneous catalytic hydrogenation: Is double bond/surface coordination necessary?, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, p. 323.
 [22] Auneau F., Michel C., Delbecq F., Pinel C., Sautet P., Unravelling the mechanism of glycerol hydrogenolysis over rhodium catalyst through combined experimental-theoretical investigations, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, p. 14288.
 [23] Li Y., Zhang L., Torres-Pardo A., Gonzalez-Calbet J.M., Ma Y., Oleynikov P., Terasaki O., Asahina S., Shima M., Cha D., Zhao L., Takanae K., Kubota J., Domen K., Cobalt phosphate-modified barium-doped tantalum nitride nanorod photoanode with 1.5% solar energy conversion efficiency, *Nat. Commun.*, 2013, 4, p. 2566.
 [24] Harb M., Sautet P., Raybaud P., Origin of the enhanced visible-light absorption in N-doped bulk anatase TiO₂ from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, p. 19394.



Philippe Sautet

est directeur de recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie de Lyon (FR 3023)*. Il est membre de l'Académie des sciences.

* Université de Lyon, CNRS et École Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07.
 Courriel : philippe.sautet@ens-lyon.fr

Entreprendre une étude théorique d'un mécanisme de réaction

Pourquoi ? Quoi ? Comment ?

Hélène Gérard et Odile Eisenstein

Résumé

Depuis ses débuts, la chimie théorique, et notamment la chimie quantique, a contribué fortement à l'analyse et à la compréhension des mécanismes de réaction, avec un impact d'autant plus marqué que les travaux étaient réalisés dans le cadre d'une collaboration expérience/théorie. Le présent article se focalise sur les études réalisées dans le domaine de la chimie organométallique moléculaire pour laquelle cette collaboration a été notoirement bénéfique, en raison de la très grande variété de mécanismes envisageables et de l'impact en synthèse fine et en catalyse homogène. L'article s'intéresse avant tout à la façon d'entreprendre l'étude théorique. Il aborde succinctement la question des méthodes de calcul et développe plus largement les questions de représentation des systèmes chimiques. Pour cette thématique qui évolue très rapidement, les exemples choisis permettent d'illustrer comment ces études, des plus qualitatives aux plus quantitatives, ont contribué à la compréhension de la réactivité chimique et à la découverte des facteurs chimiques qui la contrôlent, ce qui en retour a contribué à rendre les synthèses plus efficaces et sélectives.

Mots-clés

Mécanisme de réaction, réactivité chimique, chimie organométallique, chimie moléculaire, méthodes quantiques, champ de forces réactif, interactions faibles, environnement, solvant, contre-ion, effets stériques.

Abstract

Conducting a theoretical study of a reaction mechanism: why, what, how?

From the foundation of the field, theoretical chemistry, and in particular quantum chemistry, has provided key information about reaction mechanisms. The greatest impact has often arisen when experimental and computational studies have been closely intertwined. In this article, all the examples are organometallic, a field in which computational chemistry had a major role in helping to decipher reaction mechanisms, in many cases leading to improved control over the corresponding reactions. Here, the authors emphasize the concepts and procedures they have found helpful in conducting such studies. After a brief presentation of the computational methodologies, they focus on the key question of how to represent the chemical systems to be calculated. The examples selected in this article show how far this field has progressed in the past thirty years, and how the type of studies have evolved from mostly qualitative to mostly quantitative ones. The results have contributed to identifying some of the key chemical factors that govern the reactivity and thus have helped to make organometallic transformations more efficient and more selective.

Keywords

Reaction mechanisms, chemical reactivity, organometallic chemistry, molecular chemistry, quantum calculations, reactive force field, weak interactions, environment, counter-ion, steric effects.

La chimie théorique a contribué très tôt à la compréhension des réactions chimiques. La publication en 1965 dans le *Journal of the American Chemical Society* de trois communications par Roald Hoffmann et Robert B. Woodward a provoqué une « révolution pacifique » qui a marqué une rupture forte dans les méthodes d'étude des mécanismes de réaction. Avec ces « règles de Woodward-Hoffmann » ou « règles de symétrie » s'appliquant à des réactions concertées [1] (cycloadditions, électrocycliques et sigmatropiques), la chimie théorique démontrait qu'elle devenait un partenaire important de l'étude de la réactivité chimique. À cette époque, les études théoriques étaient avant tout qualitatives : il était possible de déterminer le caractère permis ou interdit d'une réaction, mais il était encore impossible, ou du moins très difficile, de calculer des profils énergétiques, sauf pour des molécules à très petit nombre d'atomes. L'attribution du prix Nobel en 1981 à Roald Hoffmann et Kenichi Fukui a reconnu l'importance de ces approches théoriques [2a-b]. Le prix Nobel sera attribué ultérieurement pour des développements théoriques méthodologiques à John A. Pople [2c] et Walter

Kohn en 1998, puis à Martin Karplus, Michael Levitt et Arieh Warshel en 2013.

Dépassant les approches originelles car basées sur des considérations de topologie et de symétrie intrinsèques aux systèmes chimiques, mais cependant essentiellement qualitatives, une modélisation plus quantitative de la réactivité chimique est apparue. Sans pour autant perdre de vue la nécessité de comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, il est devenu possible d'évaluer numériquement des barrières d'activation et des énergies de réaction qui peuvent être comparées à des valeurs mesurées provenant d'études cinétiques et thermodynamiques. À ces grandeurs énergétiques viennent s'ajouter des grandeurs spectroscopiques accompagnant, interprétant et parfois complétant des mesures expérimentales – ou même les suppléant quand elles ne peuvent être réalisées – et contribuant ainsi à la caractérisation d'intermédiaires.

Aujourd'hui, en atteignant un niveau de précision quantitatif ou semi-quantitatif, la théorie ouvre la voie à un dialogue avec l'expérience, car les écarts et déviations ne sont plus

autant des faiblesses de la modélisation, mais des indices et renseignements sur les propriétés fines des systèmes chimiques. Nous montrerons par la suite comment, une fois la décision prise de réaliser une étude (voir encadré 1), expérimentateurs et théoriciens peuvent être amenés à nourrir leurs réflexions réciproques et amender leur point de vue sur une réaction chimique. Ces remises en question ont d'ailleurs contribué à faire progresser les méthodes autant théoriques qu'expérimentales. Différents aspects sont donc présentés, centrés autour des questions suivantes : quelle méthode théorique choisir ? Et comment modéliser le système chimique ? Notre point de vue est donc complémentaire de l'article publié dans *L'Actualité Chimique* sur l'étude de mécanismes qui développe en particulier de façon détaillée la recherche des états de transition [3]. Il prend également un autre point de vue que celui consacré à la

simulation moléculaire [4]. Nous n'aurons pas l'occasion dans cet article de développer les méthodes d'analyse des résultats (voir par exemple [5]) dont nous n'évoquerons que quelques cas. Nos exemples sont essentiellement issus d'études de mécanismes en chimie organométallique et en catalyse homogène en raison de l'apport considérable de la chimie quantique dans ce domaine (pour quelques données chiffrées, voir⁽¹⁾).

Quelle méthode théorique choisir ?

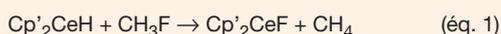
Comment choisir le « niveau de calcul » ?

Les méthodes théoriques aptes à décrire des systèmes chimiques sont très diverses, aucune ne pouvant à l'heure

Encadré 1

Pourquoi entreprendre l'étude théorique d'un mécanisme de réaction ?

Les expérimentateurs disposent de nombreux moyens pour déterminer le mécanisme des réactions qu'ils étudient. Est-il donc nécessaire d'entreprendre une étude théorique si un mécanisme est ou semble bien compris ? Parfois en fait, le mécanisme paraît raisonnable dans le cadre du corpus des connaissances en chimie et sans aucune contradiction avec les résultats expérimentaux. Être couramment accepté n'est pourtant pas en soi une justification suffisante. Examinons ainsi la réaction décrite par l'équation 1 et représentée dans la figure 1 :



Dans cette réaction, H et F sont échangés entre le complexe du cérium et le fluorométhane [6]. La réaction est instantanée à température ambiante, quantitative et donne exclusivement les produits indiqués. Elle est connue comme étant thermodynamiquement favorable puisque tous les lanthanides ont une forte affinité pour les halogénures. Le calcul trouve une énergie de réaction favorable de l'ordre de 80 kcal.mol⁻¹. Cette réaction pourrait passer par un seul état de transition cyclique à quatre chaînons (TS₀ sur la figure 1) au cours duquel l'hydruce passerait du cérium au groupe méthyle pendant que F terminerait lié à Ce. Ce serait donc une métathèse de deux liaisons σ (rupture en une seule étape des liaisons Ce-H et C-F et formation des liaisons Ce-F et C-H). Tout ceci paraît simple et pourrait donc être vrai. Cependant, l'étude théorique de cette réaction d'échange H/F n'est pas en accord avec cette proposition mécanistique qui semble « évidente ». En utilisant des méthodes quantiques appropriées, il apparaît que la réaction d'échange concertée - c'est-à-dire *via* un état de transition unique tel que TS₀ - a une barrière d'énergie élevée incompatible avec les conditions expérimentales. Les calculs proposent un mécanisme en deux étapes dans lequel la première étape est un transfert de proton du fluorométhane vers l'hydruce du cérium (*via* TS₁ sur la figure 1) avec formation d'un intermédiaire INT de type carbénoïde où C et F sont tous les deux liés au métal. Cet intermédiaire évolue vers le fluorure de cérium en éjectant un méthylène, CH₂, qui s'insère dans le dihydrogène pour former le méthane (*via* TS₂). C'est la seconde étape qui a l'état de transition le plus élevé, mais l'énergie de celui-ci est plus basse de 7 kcal.mol⁻¹ que l'état de transition du mécanisme concerté. Est-ce suffisant comme preuve de mécanisme ? Une différence de 7 kcal.mol⁻¹ est importante d'un point de vue chimique (différence de vitesse de l'ordre de 10⁵ à température ambiante), mais relativement modeste pour un calcul théorique et susceptible d'être influencée par le niveau de calcul. La vérification de cette valeur est difficile, puisqu'il n'est pas souvent possible d'avoir des preuves expérimentales directes (caractérisation d'un intermédiaire, obtention de données cinétiques ou réalisation d'un marquage isotopique). Reste la possibilité de proposer des preuves indirectes, le plus aisé étant d'examiner l'impact de modulations simples sur les produits de réaction. Dans le cas présent, le remplacement du fluorométhane (X = F) par un éther

(X = OMe) a permis d'isoler l'intermédiaire INT. Même si une certaine prudence est toujours de mise, la similitude des mécanismes entre ces deux substituants électroniquement proches est raisonnable. D'autant plus qu'un raisonnement fondé sur la structure électronique permet de justifier ce mécanisme en deux étapes : l'interdiction trouvée pour l'étape concertée est associée à la présence d'un groupe alkyle en face du métal. Tout chemin de réaction passant par un état de transition ayant cette caractéristique est défavorable. Cette règle générale se vérifie par exemple pour les réactions de métathèse des alcanes permettant de transformer une paraffine donnée en des homologues inférieurs et supérieurs à température ambiante et pour laquelle il est désormais établi que le mécanisme n'est pas celui de la « métathèse de liaisons σ » [7].

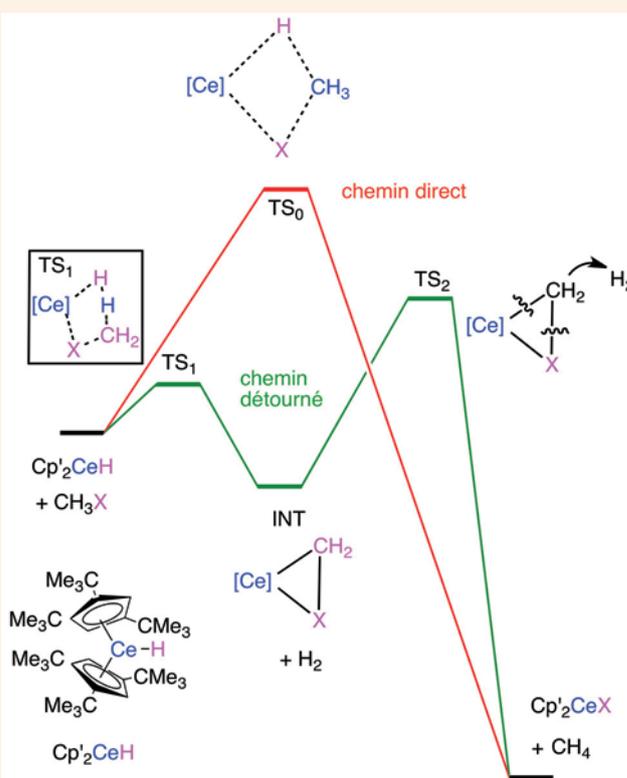


Figure 1 - Une étude théorique montre la préférence pour un mécanisme en deux étapes (vert) devant un mécanisme concerté (rouge). Dans cette réaction, un complexe hydruce de cérium entouré de deux ligands de type cyclopentadiényle, Cp', réagit avec divers X (F, OR) pour échanger H et X sur le cérium et former le méthane. La première étape du mécanisme préféré est un transfert de proton de CH₃X vers l'hydruce de cérium (les atomes pauvres en électrons sont en bleu et ceux riches en électrons en fuchsia).

actuelle garantir une fiabilité systématique avec un coût de calcul accessible à tous les modèles chimiques. En conséquence, le développement de nouvelles méthodes et de logiciels pour les utiliser reste un centre d'intérêt constant pour une partie de la communauté des théoriciens. L'intérêt de cette recherche est également prouvé par l'attribution du prix Nobel en 1998 à John A. Pople pour « son développement de méthodes de calcul en chimie quantique » et Walter Kohn pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité ». Sans détailler, on peut dire qu'il existe deux grandes familles de méthodes de calcul : les méthodes quantiques et les méthodes

classiques. Les méthodes quantiques tiennent compte du fait que les électrons et noyaux qui composent les systèmes chimiques obéissent à l'équation de Schrödinger. Les méthodes classiques considèrent que les atomes constitués de leurs noyaux et électrons obéissent aux lois de la mécanique classique. Comment choisir la bonne méthode parmi la grande diversité (toujours croissante, comme cela est illustré par les articles de ce numéro) des méthodes offertes ? Il n'est pas possible de faire ici un résumé simple de ce problème car le choix de la méthode de calcul est très fortement lié à la nature du problème à étudier. Nous n'évoquerons ici, de façon très brève, que les méthodes adaptées à l'étude des mécanismes de réaction.

Dans une réaction chimique impliquant des ruptures et des formations de liaisons fortes (covalentes ou donneur-accepteur), il est *quasi systématiquement* choisi d'utiliser des méthodes quantiques. Celles-ci se basent sur la description de la distribution du nuage électronique, qui est recalculée à toutes les étapes de la réaction chimique, décrivant ainsi en détail les modulations et/ou transformations électroniques lors de la réaction. L'utilisation d'une approche paramétrique de type champ de forces, qui modélise la distorsion de chaque degré de liberté par une fonction analytique, nécessite le développement d'une version « réactive ». Si cette méthodologie est très utile pour réaliser un nombre élevé de calculs, elle nécessite un investissement initial important dans la paramétrisation qui ne peut être utilisée par la suite que pour une série de réactions similaires. Ainsi, une série de paramètres développée sur des hydrocarbures, et utilisée pour des réactions radicalaires [8] permettra par la suite d'étudier la formation de nanotubes de carbone [9] catalysée par des métaux de transition (Co, Ni et Cu) et de retrouver les résultats expérimentaux, en particulier l'absence d'activation en présence de cuivre. Il a été aussi possible d'analyser les différences existant entre les trois métaux et de fournir un modèle simple de compréhension de l'activation en la liant à la flexibilité des structures contenant Co et Ni. Celle-ci favorise la coordination de nouveaux atomes de carbone et l'extension de la structure graphitique. Si nous avons pris le temps d'exposer cet exemple, qui a recours à une méthodologie qui est loin d'être la plus communément développée, c'est qu'il illustre un des atouts essentiels des approches théoriques : elles permettent d'extraire d'un calcul complexe les composants simples gouvernant la réactivité.

En dehors de ces approches « à façon », la majorité des études théoriques de réactivité se fondent sur des méthodes dites *ab initio*, c'est-à-dire calculant la fonction d'onde sans utiliser de paramètres adaptés⁽²⁾. L'utilisation de ces

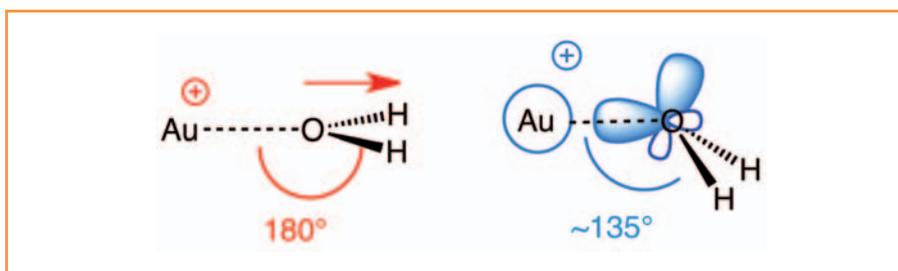


Figure 2 - La bonne méthode pour la bonne géométrie : cas des effets relativistes.

La géométrie de coordination du cation Au^+ à l'eau dépend de la compétition entre contrôle de charge (en rouge) et contrôle orbitalaire (en bleu), par l'intermédiaire de l'orbitale 6s de l'or. Bien que cette orbitale 6s soit de valence, sa position énergétique dépend fortement de la bonne représentation des électrons de cœur, qui peuvent être remplacés par un pseudopotentiel quasi-relativiste, où tous les effets physiques, y compris les effets relativistes qui jouent ici un rôle essentiel, peuvent être reproduits à moindre coût.

méthodes nécessite cependant la réalisation d'un certain nombre de choix stratégiques, qui peuvent sembler, pour le béotien, relever du plus pur jargon : utilisation d'une méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou dite « à fonction d'onde », choix des bases pour représenter les orbitales atomiques, des pseudopotentiels pour faciliter le calcul des atomes lourds, les critères de convergence, l'algorithme de calcul, etc. Outre leur nombre, il est parfois difficile de tirer des règles générales pour la détermination des choix stratégiques qui sont les mieux adaptés à un problème donné, et malheureusement, aucun d'entre eux ne peut se targuer d'être universel. La revue de Jeremy N. Harvey sur le sujet décrit la variété des effets qui doivent être représentés de façon équilibrée pour obtenir un résultat correct [10].

Un bon guide pour définir une méthodologie adaptée est, sans surprise, la prise en compte des propriétés physico-chimiques couplée à une connaissance des comportements chimiques des systèmes étudiés. Pour illustrer cela, on peut prendre l'exemple de la représentation du complexe $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ [11a], système qui représente un point de départ pour des études théoriques d'un domaine en plein essor qu'est la catalyse par ce métal. Une structure plane (permettant l'alignement du dipôle avec la charge) et une structure coudée (maximisant les interactions orbitalaires entre le ligand H_2O et les orbitales de valence de l'or) sont en compétition (voir figure 2). La préférence pour la structure coudée ne peut être reproduite qu'à un niveau élevé de calcul permettant de modéliser au mieux les électrons de cœur de l'or (dont la grande vitesse et l'énergie d'interaction forte avec le noyau nécessitent d'avoir recours à un formalisme relativiste) [11b]. Le calcul correct étant très lourd, l'astuce du chimiste quanticien est ici de considérer que la chimie du système ne dépend de façon indirecte des électrons de cœur, et donc d'utiliser un modèle effectif (appelé pseudopotentiel et dans le cas des atomes très lourds pseudopotentiel quasi relativiste) permettant de reproduire la presque totalité des effets physiques⁽³⁾. L'utilisation de ces pseudopotentiels permet ainsi de positionner correctement (ici remonter) le niveau énergétique des orbitales de valence par rapport au calcul où les effets relativistes ne sont pas pris en compte, et de retrouver, par une étude à moindre coût calculatoire, le résultat d'un calcul complet exact à fort coût. Il sera donc possible d'étudier des systèmes plus proches de la réalité expérimentale et d'étudier les facteurs électroniques qui donnent le pouvoir catalytique à l'or [11c].

Dans cet exemple, la comparaison des résultats obtenus avec des méthodes théoriques différentes permet d'analyser les facteurs qui conduisent à un résultat donné. C'est une technique systématiquement utilisée pour comprendre les

effets qui déterminent les divers états électroniques accessibles pour un système chimique. Ce point est crucial dans de nombreux domaines comme le magnétisme moléculaire, sujet cher à Olivier Kahn [12], et de manière générale dans la chimie des métaux de la première période [13]. Elles peuvent également servir à éclairer des effets importants pour le chimiste expérimentateur de synthèse. Si un système chimique est calculé d'une part avec une méthode théorique apte à représenter certains effets comme les effets stériques (c'est le cas des méthodes hybrides mécanique quantique/mécanique moléculaire (QM/MM), sujet développé par ailleurs dans ce numéro, reconnu par le prix Nobel de chimie en 2013) et d'autre part avec une méthode quantique permettant de représenter les partages de densité électronique entre groupe donneur et groupe accepteur, il est possible de séparer qualitativement effets électroniques et effets stériques. Même si cette séparation peut paraître arbitraire pour un théoricien car elle dépend de la méthode numérique utilisée, elle reste très utile pour l'expérimentateur. Cette approche a été utilisée par exemple pour comprendre ce qui détermine les interactions attractives intramoléculaires entre une liaison C-H servant de donneur d'électrons et le centre métallique servant d'acide de Lewis [14a] (liaison connue sous le nom d'agostique pour les aficionados, et reconnue comme cruciale dans l'activation de la liaison C-H [14b]).

Dans l'ensemble, les méthodes quantiques représentent sans difficulté toute interaction forte, mais beaucoup plus mal les interactions faibles comme les interactions de type van der Waals. Or si ces interactions sont faibles et donc négligeables pour un système chimique de petite taille (si d'autres interactions plus fortes existent dans ce système), cela n'est plus le cas lorsque le nombre d'atomes augmente. C'est ainsi que, de manière apparemment paradoxale, des anomalies importantes sont apparues pour des calculs pour lesquels le système théorique était identique aux molécules utilisées dans les expériences. Un exemple représentatif est celui de la formation *in situ* des systèmes réactifs. Les études expérimentales ont montré qu'il est indispensable d'examiner également les étapes d'initiation préalables à la réaction clé quand les réactifs sont introduits sous une forme désactivée et qu'une transformation chimique (souvent de dissociation) est nécessaire pour former l'espèce réactive. Or cette transformation, quoi que simple chimiquement, est difficile à modéliser lorsque les deux espèces chimiques qui se séparent peuvent interagir par une ou des liaisons fortes complétées par un réseau d'interactions faibles, qu'il est indispensable de bien représenter pour trouver des valeurs raisonnables de l'énergie à fournir pour former l'espèce réactive. C'est par exemple le cas pour évaluer l'énergie de coordination d'une phosphine [15], dont la dissociation est la première étape pour la préparation d'un analogue de complexe de métathèse des oléfines (figure 3). Les valeurs calculées peuvent différer de la valeur expérimentale de 100 % avec une méthode et un modèle chimique inappropriés. Ceci explique l'effervescence actuelle dans le développement de méthodes adaptées à l'évaluation des interactions faibles applicables à des systèmes de toutes tailles et de toutes natures [16].

Comment étudier la réactivité ?

La détermination d'un chemin de réaction [3] consiste à trouver les états de transition et les minima (intermédiaires réactionnels) qui vont permettre de passer des réactifs aux produits, en s'assurant que les états de transition et les minima localisés soient bien reliés par un « chemin de réaction »⁽⁴⁾. Or, seule une étude théorique donne accès à la structure géométrique et électronique des états de transition : elle fournit ainsi une compréhension à l'échelle atomique des propriétés des points selles inaccessibles par définition aux méthodes expérimentales. « *La recherche de l'état de transition est un art* », disait Feliu Maseras (ICIQ, Tarragone, Espagne) au cours d'une discussion, qui demande persévérance et intuition chimique. L'absence d'un état de transition peut aussi bien signifier que le chemin de réaction envisagé est impossible, que l'algorithme utilisé pour la localisation est inadapté ou que l'exploration de la surface de potentiel a été trop limitée. Les difficultés de localisation d'un état de transition augmentent avec le nombre d'atomes et surtout la flexibilité de certains groupes chimiques car des modifications importantes de la structure n'ont que peu de conséquence énergétique. L'introduction dans les calculs de groupes chimiques réellement utilisés dans les expériences peut donc rendre particulièrement ardues les recherches d'état de transition.

Ces difficultés ont encouragé les développeurs à trouver de nouvelles méthodes de recherche des états de transition. Dans le cadre de l'exploration de la surface d'énergie potentielle, approches utilisées de façon dominante actuellement, une solution a récemment été proposée en mettant en place une recherche automatisée d'état de transition [17]. Cette méthode, appelée AFIR (pour « automatic force induced reaction »), permet une exploration plus systématique des arrangements possibles. Elle devient essentielle dans la détermination du mécanisme de réactions multicomposantes, pour lesquelles de nombreux arrangements de différents réactifs doivent être envisagés. Elle a en particulier montré toute son efficacité dans l'étude de réactions comme celle

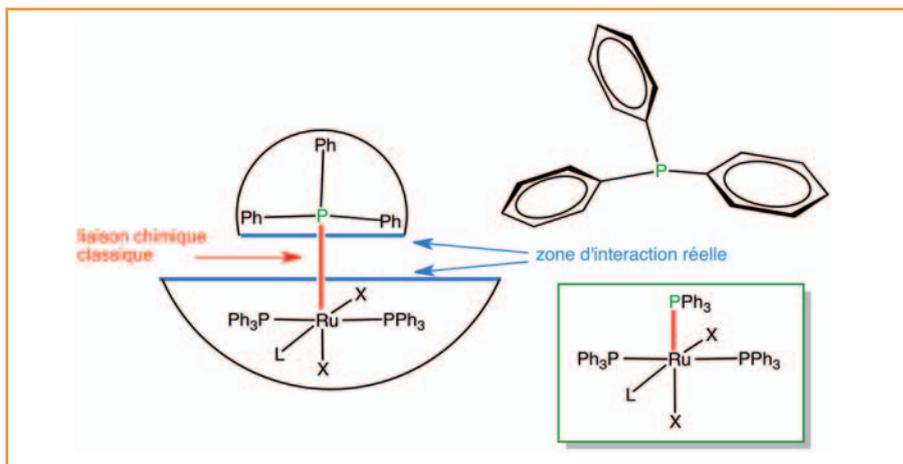


Figure 3 - Le calcul de l'énergie nécessaire pour séparer deux groupes chimiques doit tenir compte de l'interaction forte et des interactions faibles.

Dans le complexe décrit à droite, le métal, Ru, est lié à la phosphine par une liaison chimique forte Ru-P (trait rouge). Pour de nombreux modèles de phosphine utilisés dans les calculs, seule cette interaction existe. Pour une phosphine comme PPh₃ qui peut « s'étendre » loin de l'atome de phosphore et qui a des groupes chimiques (C₆H₅) très influencés par toute interaction, on ne peut se contenter de l'interaction Ru-P. Des interactions faibles se développent entre tous les groupes chimiques du complexe (qui possède aussi deux groupes PPh₃) du bas et la phosphine du haut, représentées par les traits bleus entre les deux demi-sphères symbolisant les zones où les atomes de chacune d'entre elles sont proches. Les négliger dans le calcul de l'énergie nécessaire pour éloigner les deux demi-sphères, c'est-à-dire pour séparer PPh₃ du reste de la molécule, conduit à des erreurs numériques importantes.

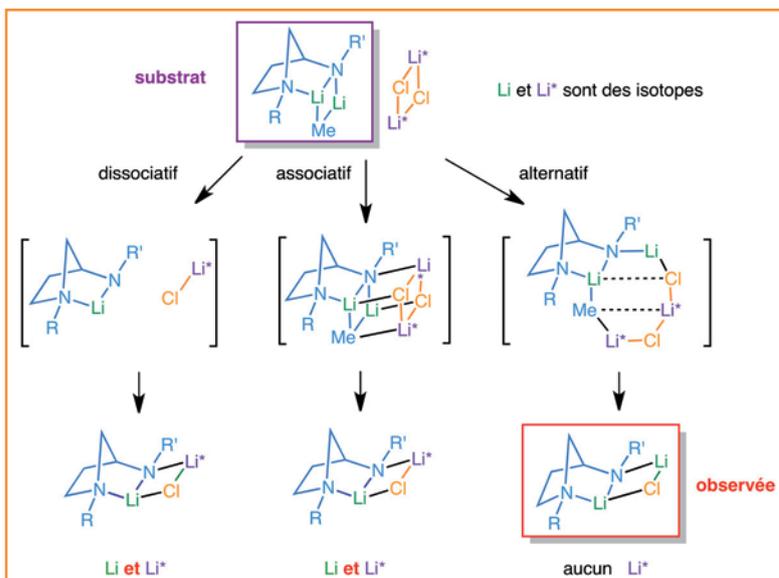


Figure 4 - Aller au-delà de l'imagination pour proposer un mécanisme de réaction. Les réactions d'échanges dans les agrégats lithiés sont en général considérées comme rapides et peu sélectives. Dans le cas proposé ici, un échange entre Me et Cl est observé entre le substrat (cadre prune) et le produit (cadre rouge), alors que les cations Li ne s'échangent pas (résultat d'un marquage isotopique utilisant du Me⁶Li (Li vert) et du chlorure de Li, ⁷LiCl, noté Li* et coloré en prune, structure encadrée en rouge). Les mécanismes considérés classiquement, dissociatif (à gauche) ou associatif (au centre), ne permettent pas de comprendre cette sélectivité. Un calcul de dynamique moléculaire a permis de proposer un mécanisme associatif alternatif ne passant pas par une structure cubique (au centre), mais par une structure plane (à droite), dont le réarrangement dissociatif (selon les pointillés, le seul chemin de sortie envisageable pour conduire au produit d'échange) permet de justifier l'absence d'incorporation de Li*.

de Passerini (H₂CO + HCO₂H + HCN), qui est une réaction associative pour laquelle les états de transition nécessitent non seulement la création de liaisons au sein d'un groupe de trois partenaires, mais également l'assistance par une molécule supplémentaire d'acide HCO₂H [18].

Il y a aussi des réactions où il est fréquent de ne pas obtenir d'état de transition. C'est le cas des réactions d'addition, pour lesquelles la vitesse de réaction est associée à l'orientation des réactifs lors de l'approche (paramètres entropiques) et non à la rupture ou à la formation des liaisons (paramètres énergétiques proches des paramètres enthalpiques). Dans ce cas, une approche alternative est d'avoir recours à des méthodes de dynamique moléculaire. Ces méthodes, fondées sur la représentation des mouvements de la molécule, permettent *a priori* (si la durée de simulation est assez longue) de « visiter » toutes les structures accessibles à la température donnée. Ainsi, si les barrières de rotation sont suffisamment faibles, le chemin calculé prendra en compte les différentes conformations, en les pondérant statistiquement. Un autre atout de ces méthodes réside dans leur capacité à étudier la réactivité d'un système sans avoir à proposer une structure pour l'état de transition, n'explorant ainsi que les possibilités mécanistiques construites à partir de l'intuition du chimiste. C'est ainsi qu'elles ont permis de proposer un mécanisme d'échange du ligand méthyle par un ligand chlorure (voir *figure 4*) dans des dimères organolithiés [19]. Les résultats du marquage isotopique des cations lithium (utilisant ⁶Li et ⁷Li) conduisent, dans ces systèmes, à un résultat incompatible avec les deux mécanismes de réaction couramment envisagés, l'un dissociatif ou l'autre associatif en passant par un intermédiaire réactionnel tétramérique et cubique. Un calcul de dynamique moléculaire a permis de proposer un mécanisme alternatif faisant intervenir une structure intermédiaire tétramérique mais plane, dont on peut montrer qu'elle est énergétiquement défavorisée

mais entropiquement favorable. Une telle compétition ne peut en effet être modélisée efficacement que par des méthodes de dynamique moléculaire (voir *encadré 2* pour une discussion de la modélisation de la température). Ces approches dynamiques sont amenées à se développer car elles ne sont accessibles aujourd'hui que pour des systèmes relativement simples.

D'autre part, une étude théorique peut être entreprise sans difficulté de principe pour un mécanisme de réaction multi-étapes. Elle peut donc aider à la détermination de l'étape cinétiquement favorable en caractérisant l'espèce chimique de plus basse énergie et l'état de transition d'énergie la plus haute (voir *encadré 2*). Par ailleurs, outre la voie de réaction principale, il est parfois indispensable d'examiner les voies de réaction vers les produits secondaires pour répondre aux questions de l'expérimentateur, qui cherche en général la meilleure sélectivité. Dans le cas d'une réaction catalytique, les réactions secondaires peuvent être associées également à la désactivation du catalyseur. Il faut donc identifier ces voies et rechercher comment les rendre les plus défavorables possibles tout en s'assurant que la voie réactive principale reste la plus favorable possible. On peut ainsi contribuer, par le calcul, au « design » de catalyseurs, comme cela est illustré dans le cas de la métathèse des oléfines [20] dans l'*encadré 3*. Notons qu'il peut être

Encadré 2

Du calcul à l'expérience : le lien entre les données micro- et macroscopiques

Pendant de nombreuses années, les chimistes quanticiens ont eu comme souci principal, si ce n'est unique, d'obtenir des énergies électroniques et de trouver des géométries raisonnables pour les espèces chimiques (minima et états de transition). Pour cela, ils se sont satisfaits d'un calcul de l'énergie électronique dont les variations ont été identifiées à celles de l'énergie d'activation d'Arrhenius. Cette approche était suffisante, à condition de se limiter à l'étude de tendances (voir *encadré 3*) ou à des étapes monomoléculaires des mécanismes de réaction. Les progrès réalisés par cette approche permettent désormais de la dépasser, et la prochaine étape pour le quanticien est la prise en compte adaptée des effets d'agitation thermique, et tout particulièrement des paramètres entropiques. Il est instructif à ce titre de lire comment relier les chemins de réaction catalytique calculés à la cinétique expérimentale de celle-ci [21]. La représentation de la température est particulièrement ardue mais d'autant plus indispensable en milieu solvato, comme cela est illustré dans l'étude théorique faisant suite à des études expérimentales de l'agrégation de MeLi dans des solvants coordonnant comme le THF [22]. Ainsi, loin de conduire à une diminution du nombre d'entités dans le système comme le laisserait envisager la simple équation d'agrégation $2 \text{MeLi} \rightarrow (\text{MeLi})_2$, la présence de molécules de solvant coordonnées au lithium (par exemple pour conduire à un lithium tétracoordiné) conduit à une « augmentation du désordre » lors de la dimérisation qui serait, par exemple, plus exactement modélisée par : $2 \text{MeLi}(\text{THF})_3 \rightarrow (\text{MeLi})_2(\text{THF})_4 + 2 \text{THF}$. La représentation complète de ces effets pour atteindre des constantes d'équilibres comparables aux données expérimentales nécessite alors de prendre en compte :

- l'entropie, par un traitement statistique approché des degrés de liberté du système ;
- la solvation, par l'inclusion de molécules de solvant représentées explicitement dans le calcul afin de prendre en compte correctement leur énergie de coordination au métal ;
- dans certains cas, les effets diélectriques associés au continuum de solvation.

Un tel protocole permet de mettre en évidence les changements d'espèces prédominantes en solution en fonction de la température. Reste néanmoins que le caractère quantitatif et prédictif de tels protocoles est fortement diminué par sa lourdeur et par le manque de robustesse des approximations statistiques sous-jacentes au calcul de l'entropie dans les méthodes actuelles.

Encadré 3

Comparer des systèmes : la façon la plus fiable d'accéder à des mécanismes

Comparer des systèmes différents est la façon la plus sûre d'étudier des mécanismes de réaction. En effet, pour des systèmes semblables, il est raisonnable de penser que les « erreurs » provenant du modèle et de la méthode de calcul sont analogues. Les comparaisons entre systèmes sont donc plus fiables et peuvent donner plus aisément des suggestions pour les expérimentateurs. Par exemple, il a été possible de proposer des catalyseurs plus efficaces pour la métathèse des oléfines [25] (figure 5) ou des solutions pour favoriser une étape clé de la formation de liaison C-C dans la chimie du palladium [26] (on pourra également examiner le cas de la figure 7, p. 90). Il est plus difficile mais désormais possible de comparer des systèmes de charges différentes. Il faut alors être sûr que les systèmes chargés sont correctement représentés. Il a été ainsi possible de montrer que les réactions de formation de liaison carbone-carbone dans un mécanisme de Heck sont plus favorables avec un système anionique de type $\text{Pd}^0\text{L}_2\text{Cl}^-$ qu'avec un système neutre Pd^0L_2 . L'étude théorique a aussi montré comment l'anion Cl^- reste dans le voisinage du complexe pendant toute la réaction permettant ainsi une régénération plus facile du catalyseur [23].

La comparaison entre divers systèmes est une façon évidente d'accéder à l'information, aussi bien dans le domaine expérimental que dans le domaine théorique. Dans le domaine expérimental, on trouve souvent l'information sous forme de recherche de corrélations. On cherche ainsi à relier une vitesse de réaction à des facteurs très divers caractérisant les divers composés chimiques (acidité, basicité, affinité électronique, etc.). Dans le domaine théorique, la méthode d'approche est similaire. Il existe des limitations dans les deux domaines. Dans le domaine expérimental, il faut pouvoir synthétiser les espèces. Dans le domaine théorique, le champ de variation est limité par la difficulté de calculer des systèmes de grandes tailles proches de ceux utilisés expérimentalement. Comme exemple, considérons la question importante de la sélectivité d'une liaison C-H à activer dans une molécule organique. Il est fréquent d'entendre que la préférence va à la liaison C-H la plus faible. Cette assertion sous-entend, en fait, un mécanisme de cassure en deux radicaux. Or, il a été établi expérimentalement qu'un métal de transition s'insère préférentiellement dans la liaison C-H la plus forte. Cette sélectivité n'est pas un paradoxe car la thermodynamique de réaction dépend autant des réactifs (espèces organiques) que des produits (espèces organométalliques). Il « suffirait » donc de connaître les forces de liaisons entre un métal et un groupe chimique. Le problème est que la détermination expérimentale des énergies de liaison dans des composés organométalliques est difficile et peu précise quand elle existe. Il n'était simplement pas

possible d'établir la généralité de ce résultat obtenu par l'étude de deux espèces organométalliques et d'un nombre réduit de substrats organiques. L'approche théorique a permis de généraliser cette observation dont les aspects quantitatifs ont été validés par des études expérimentales ultérieures [27].

Lorsque l'objectif majeur de l'étude mécanistique est le développement de catalyseurs plus efficaces, l'usage de comparaison peut même remplacer le calcul de chemins de réaction. Ainsi, le calcul d'indicateurs liés aux réactifs ou aux intermédiaires de la réaction, corrélés aux données cinétiques expérimentales sur quelques données de référence, peut servir pour faire évoluer les structures des catalyseurs. C'est la base des approches quantitatives de relation structure-réactivité (« quantitative structure-activity relationship », QSAR) : il a par exemple été possible, dans une série de pyridines diversement substituées, de choisir celle qui est le meilleur catalyseur pour des réactions d'acylations organocatalysées [28]. Il est cependant intéressant de noter [28a] que ce type d'approche reste limité au cas où les changements effectués ne modifient pas l'étape cinétiquement déterminante, cas pour lequel le calcul complet de mécanisme reste la seule solution.

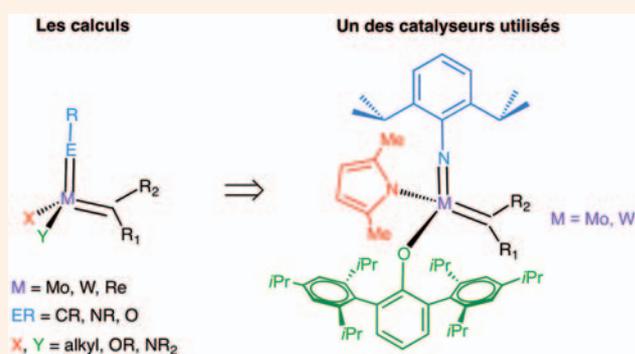


Figure 5 - Du calcul à un catalyseur performant et sélectif.

Dans le cas du catalyseur de métathèse de cette figure, les études théoriques ont conduit à étudier le métal et tous les ligands colorés, ER, X et Y, le groupe en noir étant imposé par la réaction elle-même. En combinant une étude de la voie réactive (à favoriser) et des voies secondaires (à défavoriser) pour l'ensemble de ces ligands et en analysant les origines des effets, il est possible de définir les caractéristiques chimiques à retenir pour M, ER, X et Y [20, 25a]. Ces études ont conduit les groupes de Richard R. Schrock et Amir Hoveyda à proposer des catalyseurs efficaces et surtout permettant de faire de la synthèse énantiosélective avec des excès énantiomériques étonnamment élevés [25b].

ingrat d'entreprendre l'étude de chemins secondaires car ils peuvent être très divers et avoir des barrières d'énergie très variables. Tous les chemins secondaires sont *a priori* moins favorables que le chemin réactif désiré, ce qui n'apporte que peu d'information sur la gamme d'énergie à examiner. Où s'arrêter dans la recherche de ces voies de réactions secondaires ? Il n'y a pas de réponse générale et l'examen systématique des réactions probables dans le milieu expérimental étudié est le meilleur guide.

Quel modèle du système chimique utiliser ?

Identification du système

Il peut sembler banal de rappeler qu'un calcul théorique nécessite de reproduire de façon explicite les groupes chimiques impliqués dans la réaction et donc, en d'autres

termes, que la nature chimique des substrats, des réactifs et des catalyseurs doit être connue à l'échelle atomique. Mais si cela ne pose que rarement un problème pour les systèmes organiques, cela peut devenir un vrai casse-tête pour tout système contenant un métal entouré d'un ensemble de groupes chimiques interagissant avec lui. En effet, dans de nombreux complexes contenant des métaux de transition et donc dans de nombreux catalyseurs homogènes, des échanges peuvent se produire entre les ligands liés au métal et les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel ayant le potentiel de devenir un ligand. En d'autres termes, l'espèce chimique contenant le métal qui a été introduite est dans de nombreux cas différente de l'espèce active et l'identité des réactants n'est pas connue au niveau moléculaire. C'est en particulier le cas des catalyseurs au palladium, dont l'importance pour la formation de liaison C-C a été reconnue par l'attribution du prix Nobel en 2010 à Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki. De très nombreuses études ont été consacrées à l'identification de l'espèce active. Celles-ci

peuvent être ardues comme le révèlent les études de Christian Amatore et Anny Jutand, qui n'ont pu faire que récemment l'objet d'une modélisation réalisée par Sason Shaik *et coll.* [23], présentée plus en détail dans l'*encadré 3*. En fait, presque toute la chimie du palladium, et en particulier le rôle de celui-ci dans l'activation de liaison et le couplage de groupes chimiques, est un défi pour la modélisation car elle nécessite de tester un grand nombre de composés du palladium et peut paraître décourageante. L'étude de la décarboxylation et d'un couplage C-C par un catalyseur du palladium donne une petite idée de l'ampleur du travail à entreprendre [24] : le mécanisme est étudié du point de vue des effets de sel, de la nature des ligands ancillaires, des substrats et du métal, nécessitant de recommencer 23 fois le calcul des quatre étapes ! Pour l'instant, il existe peu d'alternatives et en tout cas, il n'est pas possible de faire abstraction des ligands et de faire des calculs, même de haute précision, sur le métal nu.

Après cet aspect rébarbatif, il est particulièrement satisfaisant de noter que les études théoriques ont joué un rôle essentiel dans la découverte et la compréhension de ce que l'on appelle les ligands non innocents [29]. Jusqu'à encore récemment, les ligands étaient considérés comme des entités relativement inertes dont le rôle était de stabiliser la coordination du métal, et par exemple d'empêcher un catalyseur de se décomposer et de perdre son activité. Depuis peu de temps, il est apparu que le ligand lui-même peut intervenir dans la réaction chimique. Il devient donc essentiel de comprendre la grande diversité de ce que peut faire un ligand dans la sphère de coordination d'un métal car l'enjeu est la découverte de nouveaux catalyseurs et de nouveaux mécanismes. Pour illustrer notre propos, le système de la *figure 6* est particulièrement représentatif. Alors que l'activation d'une liaison était en général considérée provoquée par le métal de transition, il a été montré par une étude théorique que l'activation de la liaison C-F par un complexe diphosphine du platine implique directement la phosphine. Le ligand phosphine stabilise l'ion fluor par formation d'un intermédiaire de type métallophosphorane avant que l'ion fluorure soit transféré

sur le platine dans le produit final [30]. Ce mécanisme sans précédent, proposé par une étude théorique, a été validé par une étude de la réactivité de métallaphosphoranes analogues. Sans un calcul théorique, un tel mécanisme n'aurait pu être envisagé. Les études théoriques auront certainement un rôle clé à jouer dans la compréhension des réactions auxquelles participent des ligands non innocents car il s'agira de découvrir des mécanismes nouveaux n'ayant pas ou peu de précédents et qui ne peuvent donc être établis sur la base des connaissances passées.

Ces succès ne peuvent masquer les difficultés rencontrées pour établir la nature des espèces réactives dans le cas de formation d'agrégats par exemple, comme dans la chimie des organolithiens, pour lesquels le solvant joue un rôle primordial (voir *encadré 2*). Dans ce cadre, une étude théorique sera d'autant plus significative qu'elle sera associée à d'autres méthodes physico-chimiques de caractérisation *in situ*.

Représentation du système

Les capacités des ordinateurs augmentant très rapidement, il serait donc tentant de représenter les espèces chimiques dans leur intégralité. Cependant, en raison en particulier de la difficulté de connaître les conformations de systèmes chimiques de grande taille, des simplifications de groupes chimiques sont souvent réalisées. Pour ce faire, préserver la nature et le sens chimique est une règle générale évidente : pour modéliser O^tBu , on peut envisager OMe , mais pas OH . Cependant, la simplification de ligands supprime une partie des effets, dont l'ampleur est difficile à connaître. Cela ne veut pas dire que les calculs réalisés avec des modèles simples sont à rejeter. Le cas de l'évolution de la représentation des ligands phosphines sur quelques décades est particulièrement représentatif. Originellement, toutes les phosphines étaient représentées par PH_3 , ce qui n'a pas empêché des succès réels comme la détermination du cycle catalytique de l'hydrogénation des oléfines par le complexe de Wilkinson, qui est en fait la première étude avec

des méthodes quantiques de type *ab initio* d'un cycle catalytique [31]. En dépit de la simplicité du modèle et du choix de la méthode théorique⁽⁵⁾, le mécanisme proposé est correct. À ce jour, il est possible de calculer des sélectivités de réaction déterminées par la nature des phosphines sur le palladium et d'obtenir un excellent accord avec les résultats, révélant ainsi l'origine de la sélectivité (voir *figure 7*) [32].

Introduire l'environnement réactionnel

La détermination des mécanismes en localisant intermédiaires réactionnels et états de transition conduit à identifier les réactifs et les substrats en faisant abstraction des autres éléments du milieu réactionnel. Si nous avons déjà évoqué le rôle du solvant en tant que partenaire ou écran dans une réaction (voir *encadré 2*), nous n'avons pas encore abordé le cas où l'environnement influence directement le cours d'une réaction. C'est le cas en particulier lorsque la réactivité est attribuée à des espèces chargées, le contre-ion étant

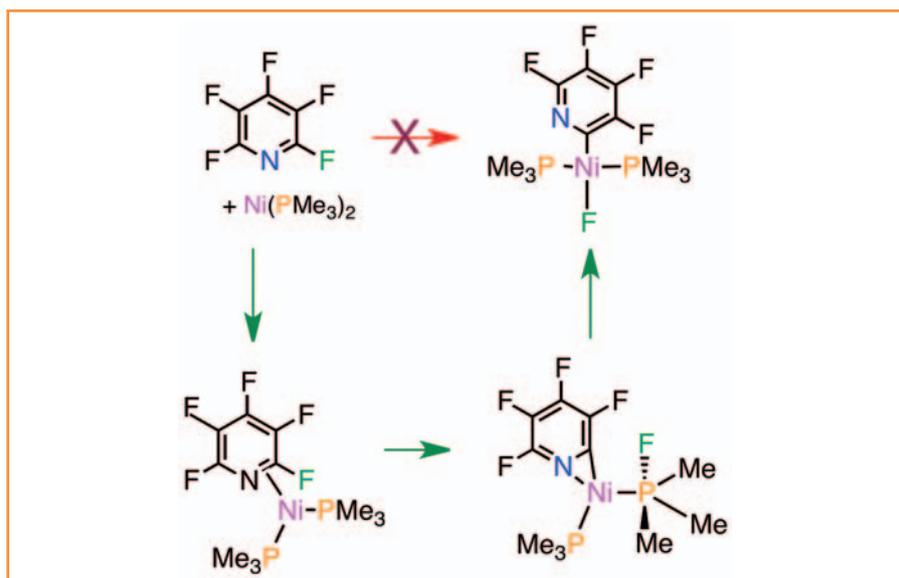


Figure 6 - Un ligand pas vraiment innocent.

Dans cette réaction, la liaison C-F est cassée et les groupes fluoropyridyle et fluorure sont liés au nickel. L'addition oxydante sur le nickel ne peut donner que le fluoropyridyle et le fluorure en cis. Un chemin de réaction plus favorable fait intervenir le groupe phosphine pour « emprunter » le fluorure avant de le « restituer » au nickel. Ce mécanisme original se retrouve en chimie du platine mais dans ce cas, l'addition oxydante et la réaction assistée par la phosphine sont toutes les deux observées.

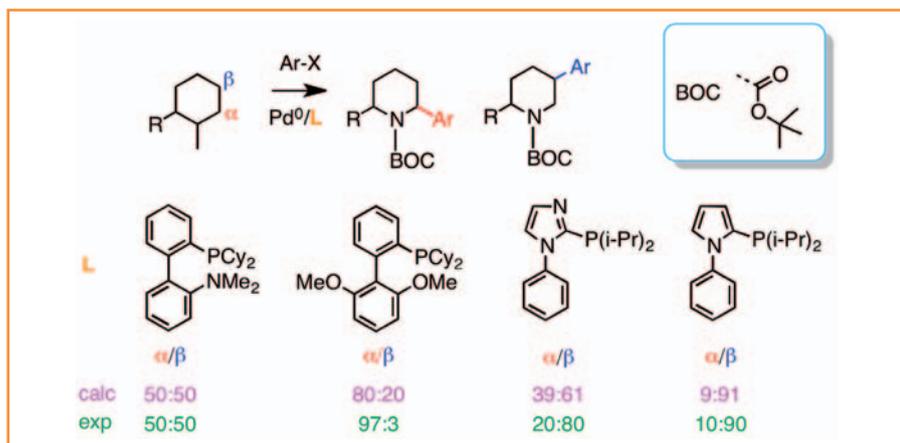


Figure 7 - Peut-on faire confiance à des différences d'énergie d'activation de moins de 1,5 kcal/mol⁻¹ ?

Cette étude quantitative d'une réaction de couplage reproduit remarquablement les sélectivités expérimentales d'une réaction entre des réactifs et un substrat ayant tous un nombre respectable d'atomes. Même si cette étude se place dans le cas favorable d'une étude de systèmes semblables, la reproduction de sélectivité basée sur des différences d'énergie de l'ordre de 0,1 kcal.mol⁻¹ entre systèmes ne différant que par la nature d'un ligand valide sans aucun doute le mécanisme et l'analyse qui en est effectuée. Cette étude relève aussi de la problématique développée dans l'encadré 3 (p. 88).

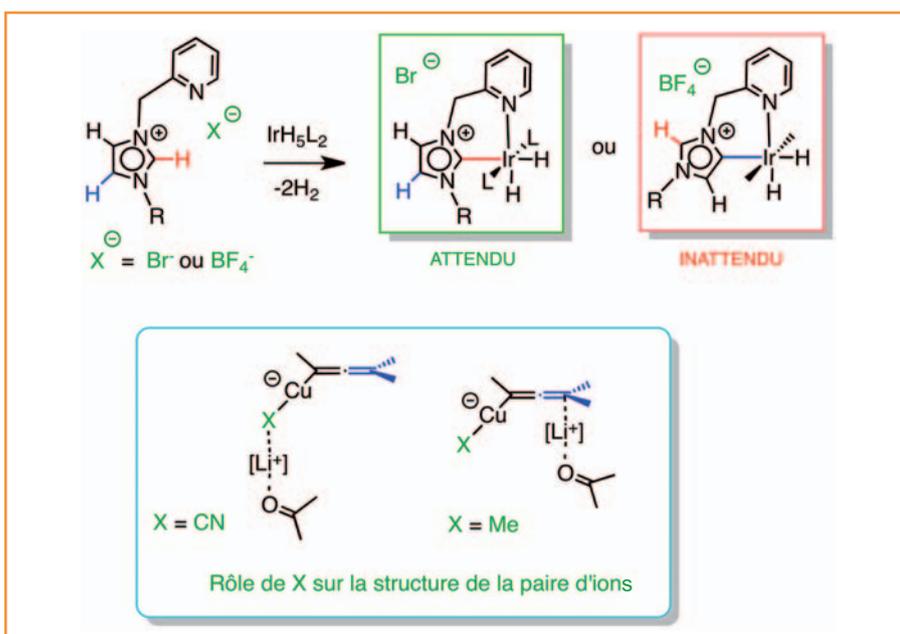


Figure 8 - L'étude théorique à la rescousse de résultats incompris et surprenants.

Dans le cas du haut, l'activation de la liaison C-H bleue donnant le produit inattendu (encadré saumon) n'aurait jamais dû être observée sur des bases thermodynamiques. Le calcul montre qu'il s'agit d'une sélectivité de nature cinétique et que le contre-ion anionique est impliqué dans les états de transition d'activation dans l'activation des liaisons C-H rouge et bleue et en détermine donc les énergies. Dans le cas du bas, la sélectivité expérimentale est déterminée par la façon dont le contre-ion cationique interagit avec le cuprate allénique : un substituant cyano très riche en électrons attire le cation Li⁺, alors qu'un substituant méthyle plus pauvre laisse le cation se coordonner aux doubles liaisons de l'allényle.

considéré comme ne jouant qu'un second rôle de neutralisation de la charge. L'utilisation en chimie quantique d'un modèle « molécule isolée » a conduit à ne considérer que le système réactif chargé, puisqu'introduire deux charges séparées sans inclure l'écrantage du solvant peut être une solution pire que de le négliger.

Cette approximation ferme la porte à l'étude de la sélectivité induite par les contre-ions. Il est possible de l'ouvrir et de rendre leur représentation accessible à la modélisation, à condition de prendre les précautions et de s'en donner les moyens. Dans certains cas, la nécessité de cette prise en compte peut être directement déduite des résultats

expérimentaux. Examinons le cas de la déprotonation de l'ion pyrazolium : les connaissances chimiques et les données issues des calculs convergent pour proposer que la déprotonation ne devrait être possible que sur un seul type de liaison C-H (voir figure 8), conduisant à la formation du carbène le plus stable (celui dérivé de l'activation de la liaison C-H en rouge). Or les études expérimentales montrent une dépendance du site de déprotonation en fonction de la nature du contre-ion utilisé, la sélectivité étant d'origine cinétique et non thermodynamique. La modélisation passe donc nécessairement par la localisation d'états de transition incluant le substrat (le pyrazolium), le complexe métallique qui joue le rôle de base et de stabilisant du carbène formé et les différents contre-ions (BF₄⁻ ou Br⁻), augmentant significativement la taille du système et le nombre de degrés de liberté à inclure. Le calcul révèle ainsi que le meilleur état de transition dépend de la nature du contre-ion, qui reste toujours dans le voisinage d'une liaison C-H du substrat et qui, suivant sa nature, peut ou non s'approcher du métal. Une compétition délicate entre attraction électrostatique et effets stériques associant le contre-ion détermine la sélectivité [33].

Dans d'autres cas plus délicats, le rôle actif du contre-ion ne peut être déduit directement du corpus expérimental. Ainsi, la différence de sélectivité entre l'addition d'un aldéhyde sur cuprates alléniques substitués par des groupes cyano ou méthyle s'est avérée associée au positionnement spatial du contre-ion lithium par rapport à ces réactifs anioniques (voir figure 8) [34]. Les tentatives de modélisation en absence de contre-ion lithium ne permettent pas de reproduire la sélectivité expérimentale, les ligands méthyle et cyano ne justifiant pas à eux seuls une différenciation suffisante des propriétés des organocuprates. C'est dans la différence d'interaction du « lithium spectateur » avec ces ligands que réside l'induction de sélectivité. L'importance du contre-ion ne peut alors être vérifiée expérimentalement que de façon indirecte, par la chute de sélectivité ou de rendement lors de l'introduction de chélatants du contre-ion.

Ces exemples illustrent l'importance de la prise en compte, et donc de la détermination, de l'ensemble des partenaires déterminant réactivité et sélectivité. *A contrario*, lorsqu'apparaît un écart entre prédiction théorique et données expérimentales, la fiabilité actuelle des méthodes de calcul permet de suggérer qu'il est nécessaire de prendre en compte des espèces chimiques supplémentaires comme partenaires-clés de la réaction.

Conclusion

Nous avons présenté ici une sélection infinitésimale (et, nous en sommes conscientes, partielle) de la masse impressionnante d'études quantiques consacrées à la détermination

de mécanismes de réaction. Ce parcours, partiellement historique, révèle ainsi l'évolution extrêmement rapide du choix des modélisations qui ont pu être menées. Cette thématique, initialement limitée à la mise en place de modèles qualitatifs et phénoménologiques, a pu évoluer vers une représentation quantitative des paramètres thermodynamiques et cinétiques. Grâce aux évolutions matérielles et logicielles, elle a gagné en exactitude et a permis de modéliser des systèmes de plus en plus complexes. Nous avons essayé de montrer qu'il ne faut probablement pas aller vers la réalisation d'un calcul pour chaque système ou vers la prise en compte systématique de tous les éléments constitutifs de l'environnement chimique. Le raisonnement chimique restera au cœur de la mise en place et de l'interprétation de cette thématique, dans les choix méthodologiques et stratégiques réalisés. L'étude théorique des mécanismes de réaction atteindra sa plus grande efficacité dans le cadre d'un dialogue soutenu avec l'expérience, permettant de réaliser les choix sur une base rationnelle.

En conclusion, l'impact d'une modélisation théorique est le plus souvent lié à la façon dont elle fait évoluer et avancer les concepts mécanistiques (avec l'aide des méthodes d'interprétation disponibles) plus qu'à la précision des résultats numériques obtenus. Ceci permet à de nombreuses études théoriques anciennes de rester pertinentes, et de comprendre le rôle prépondérant que jouent les études de Roald Hoffmann dans l'enseignement actuel de la chimie. *In fine*, cette thématique évolue très rapidement et répond aux défis des expérimentateurs par une constante amélioration de la prise en compte de la réalité expérimentale et des méthodologies théoriques pour la représenter. À ce titre, les chercheurs impliqués dans cette recherche doivent connaître autant les avancées dans les méthodes de calcul que les défis expérimentaux.

Notes et références

- Une recherche sur *ISI Web of Science* conduit à plus de 25 000 citations sur les sujets « organometallic, metal complex » et études théoriques, 11 000 d'entre elles intégrant les idées mécanismes et réactivité.
- Le caractère *ab initio* est parfois dénié à certaines DFT dont la « fonctionnelle » introduit des paramètres empiriques. Néanmoins, ce paramètre ne variant pas avec le système chimique, cette dénomination reste le plus souvent employée pour toutes les DFT.
- Cette méthode, suffisante pour décrire les transformations chimiques dans la plupart des cas, doit être dépassée pour l'étude des propriétés spectroscopiques.
- Ce chemin, qui est celui de plus basse énergie reliant réactif et produit, est appelé « coordonnée de réaction » et peut être obtenu par la méthode IRC (pour « intrinsic reaction coordinate »).
- Méthode Hartree-Fock, avec des bases plutôt réduites pour décrire les atomes.
- Hoffmann R., Woodward R.B., Conservation of orbital symmetry, *Acc. Chem. Res.*, **1968**, *1*, p. 17.
- a) Fukui K., The role of frontier orbitals in chemical reactions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, p. 801 ; b) Hoffmann R., Building bridges between inorganic and organic chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, *21*, p. 711 ; c) Pople J.A., Quantum chemical models, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 1894.
- Chéron N., Le Maréchal J.-F., Fleurat-Lessard P., La recherche de mécanismes en chimie théorique, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 91.
- Boutin A., Vuilleumier R., De Boltzmann aux expériences *in silico*, *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 61.
- Chevreau H., Fuster F., Silvi B., La liaison chimique : mythe ou réalité ? Les méthodes topologiques de description de la liaison, *L'Act. Chim.*, **2001**, *240*, p. 15.
- Werkema E.L., Messines E., Perrin L., Maron L., Eisenstein O., Andersen R.A., Hydrogen for fluorine exchange in CH_{4-x}F_x by monomeric [1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂CeH: Experimental and computational studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 7781.
- Basset J.-M., Copéret C., Soulivong D., Taoufik M., Thivolle Cazat J., Metathesis of alkanes and related reactions, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, p. 323.
- van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W.A., ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbon, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, p. 9396.
- Nielson K.D., van Duin A.C.T., Oxgaard J., Deng W.Q., Goddard W.A., Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 493.
- Harvey J.N., On the accuracy of density functional theory in transition metal chemistry, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, **2006**, *102*, p. 203.
- a) Gourlaouen C., Piquemal J.-P., Saue T., Parisel O., Revisiting the geometry of nd¹⁰(n+1)s⁰ [M(H₂O)]^{P+} complexes using four-component relativistic DFT calculations and scalar relativistic correlated CSOV decompositions (M^{P+} = Cu⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Au⁺, Hg²⁺), *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, p. 142 ; b) Vallet V., Chimie quantique et relativité. Exploration des propriétés physiques et chimiques des complexes d'atomes lourds, *L'Act. Chim.*, **2003**, *260*, p. 3 ; c) Pempointner M., Hashmi A.S.K., Fully relativistic, comparative investigation of gold and platinum alkyne complexes of relevance for the catalysis of nucleophilic additions to alkynes, *J. Chem. Theory Comp.*, **2009**, *10*, p. 2717.
- a) Verdaguer M., Magnétisme moléculaire, *L'Act. Chim.*, **2001**, *243*, p. 9 ; b) Launay J.-P., Verdaguer M., *Electrons in Molecules: from Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford University Press, **2013**.
- a) Pouchard M., Doumerc J.P., Villesuzanne A., L'importance des phénomènes de corrélation et d'échange en chimie inorganique des éléments de transition, *L'Act. Chim.*, **2005**, *207*, p. 28 ; b) Duboc C., Collomb M.-N., Détermination des propriétés électroniques des complexes du manganèse. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique et calculs théoriques : une combinaison gagnante, *L'Act. Chim.*, **2009**, *326*, p. 19.
- a) Cooper A.C., Clot E., Huffman J.C., Streib W.E., Maseras F., Eisenstein O., Caulton K.G., Computational and experimental test of steric influence on agostic interactions: a homologous series for Ir(III), *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 97 ; b) Balcells D., Clot E., Eisenstein O., C-H bond activation in transition metal species from a computational perspective, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 749.
- Sieffert N., Bühl M., Non covalent interactions in a transition metal triphenylphosphine complex: a density functional case study, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 4622.
- a) Xu X., Alecu I.M., Truhlar D.G., How well can modern density functionals predict distances at transition states?, *J. Chem. Theory Comp.*, **2011**, *7*, p. 1667 ; b) Zhao Y., Truhlar D.G., Applications and validations of the Minnesota density functionals, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *502*, p. 1 ; c) Seth M., Ziegler T., Steinmetz M., Grimme S., Modeling transition metal reactions with range separated functionals, *J. Chem. Theory Comp.*, **2013**, *9*, p. 2286.
- Maeda S., Morokuma K., A systematic method for locating transition structures of A + B → X type reactions, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, p. 241102.
- Maeda S., Komagawa S., Uchiyama M., Morokuma K., Finding reaction pathways for multicomponent reactions: Passerini reaction is a four component reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 644.
- Paté F., Gérard H., Oulyadi H., de la Lande A., Harrison-Marchand A., Parisel O., Maddaluno J., Shuffling lithiated mixed aggregates: NMR and Car-Parrinello molecular dynamics reveal an unexpected associative pathway, *Chem. Commun.*, **2009**, p. 319.
- Solans-Monfort X., Copéret C., Eisenstein O., Shutting down secondary reaction pathways: the essential role of the pyrrolyl ligand in improving silica d⁰-ML₄ alkene metathesis catalyst from DFT calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 7750.
- Kozuch S., Shaik S., How to conceptualize catalytic cycles? The energetic span model, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 101.
- Pratt L.M., Truhlar D.G., Cramer C.J., Kass S.R., Thompson J.D., Xidos J.D., Aggregation of alkyllithiums in tetrahydrofuran, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, p. 2962.
- Kozuch S., Amatore C., Jutand A., Shaik S., What makes for a good catalytic cycle? A theoretical study of the role of anionic Pd(0) complexes in the cross-coupling reaction of an aryl halide and an anionic nucleophile, *Organometallics*, **2005**, *24*, p. 2319.
- Zhang S.-L., Fu Y., Shang R., Guo Q.-X., Liu L., Theoretical analysis of factors controlling Pd-catalyzed decarboxylative coupling of carboxylic acids with olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 638.
- a) Poater A., Solans-Monfort X., Clot E., Copéret C., Eisenstein O., Understanding d⁰-olefin metathesis catalysts: which metal, which ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 8207 ; b) Malcolmson S.J., Meek S.J., Sattely E.S., Schrock R.R., Hoveyda A.H., *Nature*, **2008**, *456*, p. 933.
- Perez-Rodríguez M., Braga A.A.C., Garcia-Melchior M., Perez-Trepano M.H., Casares J.A., Ujaque G., de Lera A.R., Alvarez R., Maseras F., Espinet P., C-C reductive elimination in palladium complexes, and the role of coupling additives. A DFT study supported by experiment, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 3650.
- a) Clot E., Mégret C., Eisenstein O., Perutz R.N., Exceptional sensitivity of metal-aryl bond energies to ortho-fluorine substituents: influence of the metal, the coordination sphere and the spectator ligands on the M-C/C-H bond energy correlations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 7817 ; b) Evans M.E., Burke C.L., Yaibuathes S., Clot E., Eisenstein O., Jones W.D., Energetics of C-H activation of fluorinated aromatic hydrocarbons using a [Tp⁺Rh(CNneopentyl)] complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 13464.
- a) Larionov E., Achraier F., Humin J., Zipse H., The catalytic potential of substituted pyridines in acylation reactions: theoretical prediction and experimental validation, *ChemCatChem*, **2012**, *4*, p. 559 ; b) Tandon R., Unzner T., Nigst T.A., De Rycke N., Mayer P., Wendt B., David O.R.P.,

- Zipse H., Annelated pyridines as highly nucleophilic and Lewis basic catalysts for acylation reactions, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 6435.
- [29] Crabtree R.H., Multifunctional ligands in transition metal catalysis, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 18.
- [30] Clot E., Eisenstein O., Jasim N., Macgregor S.A., McGrady J.E., Perutz R.N., C-F and C-H bond activation of fluorobenzenes and fluoropyridines at transition metal centers: how fluorine tips the scale, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 333.
- [31] Daniel C., Koga N., Han J., Fu X.Y., Morokuma K., *Ab initio* MO study of the full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 3733.
- [32] Millet A., Larini P., Clot E., Baudoin O., Ligand-controlled β selective C(sp³)-H arylation of N-Boc-piperidine, *Chem. Science*, **2013**, *4*, p. 2241.
- [33] Appelhans L.N., Zuccaccia D., Kovacevic A., Chianese A.R., Miecznikowski J.R., Macchioni A., Clot E., Eisenstein O., Crabtree R.H., An anion dependent switch in selectivity results from a change of C-H activation mechanism in the imidazolium salt with IrH₅(PPh₃)₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 16299.
- [34] Vrancken E., Gérard H., Linder D., Ouizem S., Alouane N., Roubineau E., Bentayeb K., Marrot J., Mangeney P., Diastereodivergent behavior of alkyl versus cyano allenylcuprates toward aldehydes: a key role for lithium, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 10790.



H. Gérard

Hélène Gérard

est professeur de chimie au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université Pierre et Marie Curie*.

Odile Eisenstein

est directrice de recherche CNRS à l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier 2**. Elle est membre de l'Académie des sciences.



O. Eisenstein

* Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 CNRS/UPMC, Université Pierre et Marie Curie, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : helene.gerard@lct.jussieu.fr

** Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS/UM2/UM1/ENSCM, Université Montpellier 2, F-34095 Montpellier.
Courriel : odile.eisenstein@univ-montp2.fr

La gamme LABOPORT®

Pompes pour le laboratoire

Pompes à vide, compresseurs, pompes à liquides, pompes doseuses

MAITRISEZ LE VIDE !

Une gamme complète tout PTFE pour les différentes applications de laboratoire :

- l'évaporateur sous vide
- la filtration et l'aspiration de surageant
- le séchage
- le séchage sous vide
- la concentration sous vide, le séchage de gel, la SPE

Elles sont étanches par conception, 100% sans huile et sans entretien, ce qui en fait des appareils particulièrement polyvalents et économiques.

Pour vos applications de vide, de compression, d'évacuation ou de dosage, contactez nous.

NOUVEAU SITE INTERNET :
www.knf.fr



Pour l'achat d'une pompe PTFE, un lot de maintenance OFFERT.

Valable du 15 février au 30 avril 2014.



La gamme LABOPORT®

4 boulevard d'Alsace
F-68128 Village-Neuf
Tél. 03 89 70 35 00 • Fax 03 89 69 92 52
Info@knf.fr • www.knf.fr

KMF
LAB

Molécules et lumière : une histoire d'électrons

Denis Jacquemin et Chantal Daniel

Résumé

Lorsqu'un photon est absorbé par une molécule, il se produit une transition de l'état électronique le plus stable de la molécule (*état fondamental*) vers un état électronique d'énergie supérieure (*état excité*). Le spectre d'absorption est ainsi une signature de la structure électronique moléculaire. L'état excité, instable, va restituer l'énergie reçue par des processus radiatifs (*émission de photons*) et/ou non radiatifs (*dissociation, isomérisation, transfert de charge*). Les enjeux de la chimie théorique sont notamment de simuler avec précision les spectres d'absorption/d'émission et de contribuer à leur interprétation, de déterminer les modifications structurales induites par la lumière, éventuellement de prévoir les voies de désactivation empruntées par les molécules excitées. Cet article présente des exemples récents d'applications des méthodes théoriques à différentes problématiques : le calcul de la couleur perçue par l'œil humain pour des colorants organiques d'intérêts industriels, la détermination de la géométrie des états excités de fluorophores, la compréhension des phénomènes photochromes dans des entités moléculaires complexes, l'isomérisation photo-induite dans un complexe inorganique de rhénium, la compétition entre transfert électronique et émission dans des complexes intercalaires de l'ADN.

Mots-clés

Excitation électronique, processus photo-induits, chromophores organiques et inorganiques, photochromisme, luminescence, isomérisation, transfert d'électrons.

Abstract

Molecules and light: a story of electron

When a photon is absorbed by a molecule, a transition from the most stable ground-state to a less stable electronically excited-state is induced. Therefore, the absorption spectrum of a molecule is a signature of its electronic structure. The unstable excited-state releases its excess of energy through radiative (fluorescence, phosphorescence) and/or non-radiative (dissociation, isomerization, charge transfer) processes. In that framework, key challenges of theoretical chemistry include the accurate simulations of the absorption/emission spectra of molecules, the determination of light-induced structural changes, as well as the prediction of excited-state reactive paths. This article illustrates through a series of recent examples the possibilities of *ab initio* approaches in the context of excited-states modeling: the calculation of the color perceived by the standard human eyes for industrial dyes, the determination of structural changes in fluorophores, the understanding of photochromic phenomena in complex molecular architectures, the photo-induced isomerization of a rhenium complex and the competition between electron transfer and luminescence in ruthenium DNA intercalators.

Keywords

Electronic excitation, photo-induced phenomena, organic and inorganic chromophores, photochromism, luminescence, isomerization, electron transfer.

Comprendre les perturbations complexes que subit une structure moléculaire sous l'effet de la lumière constitue un véritable défi. C'est la toute première étape vers le contrôle des processus élémentaires qui se cachent derrière grand nombre d'applications tant technologiques, tels les cellules photovoltaïques, le photochromisme ou les diodes électroluminescentes (« light emitting devices », LED) [1], que médicales, comme la photothérapie ou l'imagerie [2], sans oublier les phénomènes naturels telle la photosynthèse chlorophyllienne [3]. Ces processus élémentaires, activés par irradiation lumineuse UV/visible, vont de l'absorption/émission de photons au transfert d'électrons, en passant par la rupture de liaisons chimiques ou le changement de conformation moléculaire. Aux tous premiers instants suivant l'excitation électronique instantanée $S_0 \rightarrow S_1$ d'une molécule de l'état singulet S_0 , la molécule excitée (état singulet S_1) peut suivre différents chemins de restitution de l'énergie absorbée (figure 1).

Ces différentes voies de désactivation sont gouvernées par la topologie des surfaces d'énergie potentielle associées

aux états électroniques excités mis en jeu dans les processus élémentaires, tels l'absorption, l'émission ou les croisements intersystème (figure 2). Cette topologie dépend de la variation de l'énergie potentielle de la molécule en fonction des coordonnées spatiales des atomes qui la constituent. Les modèles et outils théoriques actuels permettent d'accéder non seulement à la structure moléculaire dans l'état fondamental singulet (S_0) ou dans l'état électronique singulet initialement excité (S_1), mais également à celle d'autres états excités de plus basse énergie (triplet, T_1), de plus longue durée de vie et pouvant jouer un rôle dans les processus d'émission. Il est en outre possible d'accéder à la topologie de tout ou partie des surfaces d'énergie potentielle pour décrire des processus de changements conformationnels, d'isomérisation ou de rupture de liaisons chimiques.

L'objectif de cet article est d'illustrer l'apport de la chimie quantique dans ce domaine de recherche par quatre études théoriques basées sur des approches de la fonction d'onde ou de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Deux études portent sur des chromophores organiques particulièrement

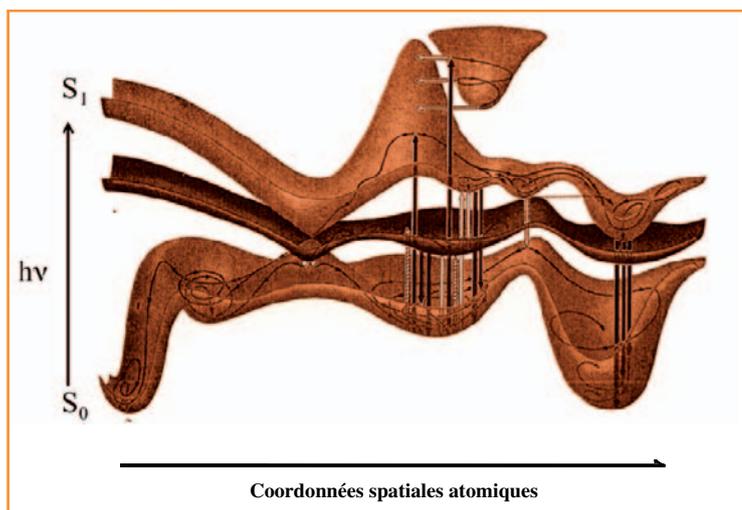


Figure 1 - Représentation schématique de surfaces d'énergie potentielle décrivant les processus photochimiques élémentaires.

D'après Michl J., Bonačič-Koutecký V., *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, figure 2.12 p. 71, avec la permission des auteurs, © 1990, Wiley-Interscience pub.

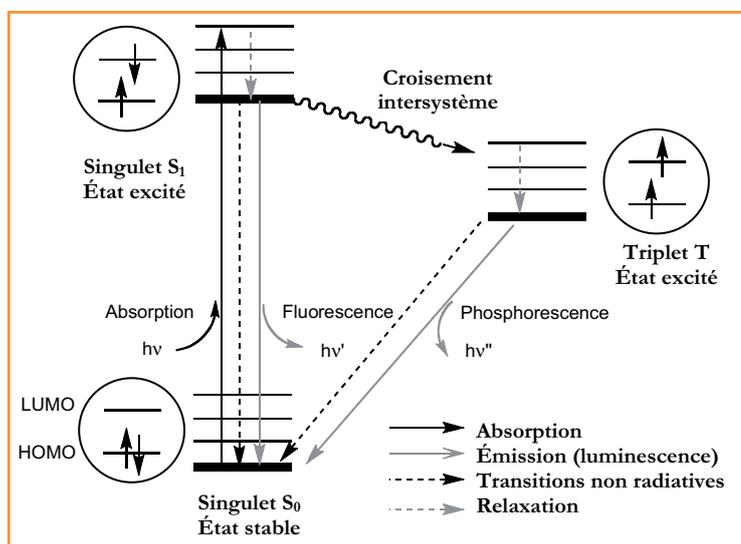


Figure 2 - Représentation schématique des processus élémentaires mis en jeu lors de la désactivation.

D'après Launey J.P., Verdaguer M., *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*, avec la permission des auteurs, © 2013, Oxford University Press.

intéressants pour leurs propriétés optiques (absorption et fluorescence) ou photochromes. Celles-ci mettent l'accent sur les processus d'émission de photons et de changements de conformations. Les deux autres exemples concernent des complexes métalliques de ruthénium et de rhénium qui, activés par irradiation dans le domaine visible, sont le siège de processus compétitifs de luminescence, de transfert d'électrons et d'isomérisation.

Spectres d'absorption, d'émission et couleurs perçues de colorants organiques

L'absorption d'un photon du domaine visible par un chromophore incorporé dans un matériau entraîne une promotion électronique vers un état excité, tout en modifiant la gamme

des longueurs d'onde de la lumière réfléchi par ce matériau, et en conséquence la couleur perçue par les êtres humains. Afin de simuler cette couleur, le théoricien doit d'abord déterminer l'énergie des photons absorbés, c'est-à-dire la différence d'énergie entre les états fondamentaux et les états excités. En fonction de l'illuminant et de la réponse de l'œil humain dit « standard », il est possible de calculer la couleur perçue [4]. L'œil humain étant un spectrophotomètre très performant, la détermination des énergies de transition doit être effectuée avec une précision suffisante pour atteindre une simulation pertinente. Ainsi, les spectres d'absorption de différentes anthraquinones (figure 3) ont été calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT : « time-dependent density functional theory »), une méthode qui se révèle efficace pour ces composés [5].

Le spectre expérimental du **DV-1** [6] (*disperse violet 1* ou 1,4-diamino-9,10-antraquinone, figure 3), un colorant capillaire, possède une structure complexe avec plusieurs bandes d'absorption dans le domaine visible. De multiples phénomènes peuvent potentiellement expliquer ce résultat expérimental : i) l'existence de plusieurs états excités proches en énergie ; ii) l'agrégation : le spectre mesuré est la résultante des spectres individuels de différents complexes présentant des spectres d'absorption contrastés ; iii) la présence de différents isomères, typiquement des conformères ou des tautomères ; iv) une interaction significative entre les transitions électroniques et vibrationnelles (couplage vibronique). L'outil quantique permet de tester l'ensemble de ces hypothèses et donc d'analyser le spectre expérimental [5]. Ainsi, la première proposition peut être écartée car la seconde transition (permise par symétrie) prédite par le calcul se situe dans l'ultraviolet. Aucun complexe thermodynamiquement stable et présentant des signatures optiques différentes du colorant isolé ne pouvant être déterminé, on rejettera également la seconde hypothèse. Les tautomères, qui résultent du transfert d'un atome d'hydrogène des amines vers les groupes carbonyles, sont situés sur des points très énergétiques des surfaces d'énergie potentielle. La seule hypothèse restante, la présence de couplage vibronique, peut être confirmée par la TD-DFT. En effet, le résultat obtenu (figure 3) démontre l'excellent accord entre simulation théorique et mesure expérimentale.

Le *solvent blue 35*, **SB-35** (1,4-dibutylamino-9,10-antraquinone), qui apparaît bleu comme son nom l'indique, présente un spectre d'absorption structuré assez similaire à celui du **DV-1**. À partir des résultats du calcul vibronique, on peut déterminer sa couleur. Les résultats [5] reportés dans le *tableau 1* démontrent clairement la sensibilité de l'œil humain à la topologie exacte des bandes d'absorption. Ainsi, en éliminant le couplage vibronique du calcul, la couleur prédite devient jaune au lieu de bleue. Ce résultat permet ensuite, en analysant les modes de vibration qui influencent la forme du spectre expérimental, de proposer des modifications structurales permettant d'influencer de manière fine la couleur de la matière.

Les molécules fluorescentes réémettent une partie de l'énergie lumineuse absorbée à partir d'un état excité, typiquement le premier état singulet situé au-dessus de l'état fondamental. Dans l'ensemble des chromophores organiques, les molécules présentant de grands rendements de fluorescence possèdent typiquement un ou plusieurs centres aromatiques rigides, comme les coumarines, les naphthalimides ou la série des bore-dipyrrrométhènes (BODIPY) [7]. Dans ce

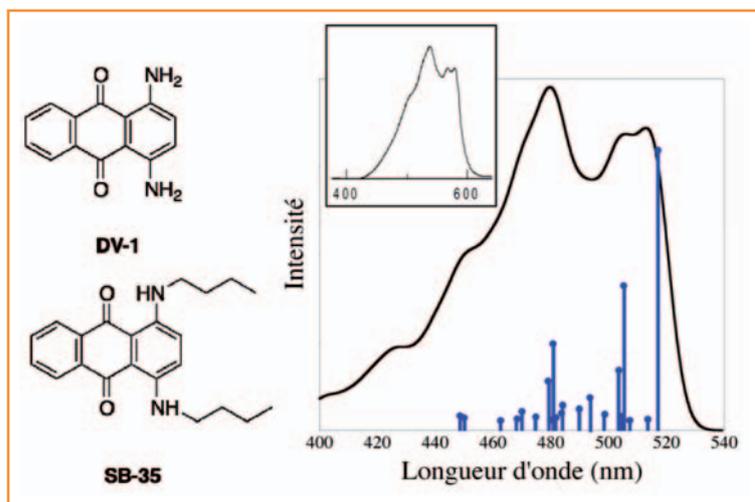


Figure 3 - À gauche, représentation de deux anthraquinones typiques : le DV-1 et SB-35. À droite : comparaison entre les spectres expérimentaux (encart) et théoriques résolus pour les couplages vibroniques pour le DV-1 [5].

Spectre expérimental reproduit avec permission de Khan *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **2003**, *59*, p. 1409 [6], © 2003, Elsevier. Spectre théorique reproduit de Jacquemin *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, p. 1882 [5a], © 2011, American Chemical Society.

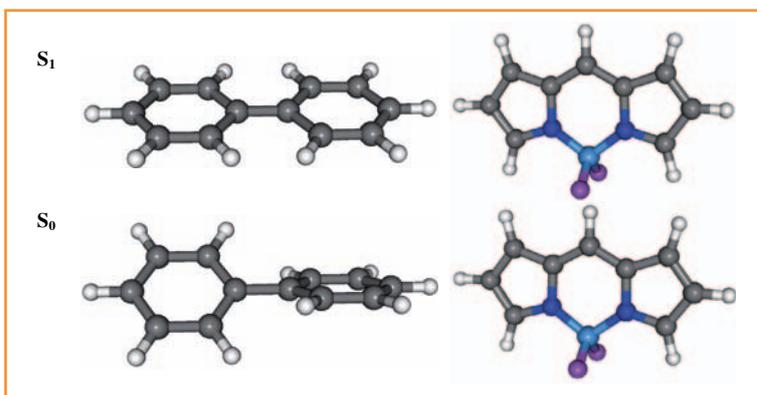


Figure 4 - Représentation des structures optimales des états fondamentaux (S_0) et excités émissifs (S_1) pour le biphenyle (à gauche) et le chromogène BODIPY (à droite). D'après les résultats de Jacquemin *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, p. 2359 [8a], © 2012, American Chemical Society.

domaine, les outils quantiques permettent d'abord de prédire les différences structurales entre l'état fondamental et l'état émissif. La *figure 4* compare ces structures pour le biphenyle et le BODIPY le plus simple [8]. Le premier composé subit un changement de géométrie important : les deux cycles présentent un angle dièdre de $\sim 40^\circ$ dans l'état fondamental mais sont coplanaires dans l'état excité, plus délocalisé. Cette grande différence correspond logiquement à un important déplacement de Stokes (1 eV expérimentalement [9]) qui quantifie la séparation entre les maxima d'absorption et d'émission. Pour le BODIPY, les variations sont presque imperceptibles sur la *figure 4*. On note cependant une contraction des deux liaisons B-N de 1,548 à 1,539 Å entre S_0 et S_1 . Cette faible déformation correspond à un très petit déplacement de Stokes expérimental (0,03 eV) [10], ainsi qu'à des bandes d'absorption et de fluorescence miroir l'une de l'autre.

Photochromes organiques : les diaryléthènes isolés et couplés

Les photochromes sont des composés chimiques présentant deux formes aux propriétés électroniques (et parfois

Tableau I - Couleurs expérimentales et théoriques pour le SB-35. Données reproduites de Jacquemin *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, p.468 [5b], © 2012, American Chemical Society.

Expérience	Théorie (vibronique)	Théorie (un seul pic)

magnétiques) très différentes, le passage d'une forme à l'autre s'opérant uniquement par l'action d'ondes électromagnétiques [11]. Ce sont donc des commutateurs moléculaires, pouvant servir à la construction de dispositifs *on/off* à l'échelle nanométrique. Parmi les nombreuses familles de photochromes, citons les azobenzènes (*trans/cis*), les phénoxy-naphthacènequinones (*trans/ana*), les spiro- et naphthopyranes (*méro/spiro*), et enfin les diaryléthènes (DA, parfois dénommés dithiényléthènes, *figure 5*).

Les DA existent sous deux formes thermiquement stables : i) la forme ouverte peu conjuguée et souvent transparente, où les deux plans des cycles thiophènes sont presque perpendiculaires au pont central ; et ii) la forme fermée, moins stable, mais colorée suite à la forte conjugaison π résultant de la planéité des trois cycles à cinq membres. La réaction de fermeture est déclenchée par une irradiation UV, la réaction de retour s'effectuant à l'aide de lumière visible. Les DA sont une famille d'interrupteurs moléculaires des plus intéressants, car ils satisfont de nombreux prérequis : une grande endurance à l'irradiation, une substantielle variation de polarisabilité entre les deux isomères, une réactivité directe et inverse déclenchée par des rayonnements bien séparés, une grande stabilité chimique et physique dans divers milieux [11].

Pour analyser complètement les réactions photochromes de ces composés, on doit recourir à des méthodes avancées de la fonction d'onde (voir plus loin). Toutefois, il a été montré que l'analyse des orbitales moléculaires impliquées dans les excitations électroniques calculées au niveau TD-DFT peut fournir les premières indications qualitatives [12]. Ainsi, un caractère liant pour les deux carbones réactifs (en rouge, *figure 5*) de l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) de la forme ouverte est un signe d'une cyclisation possible. De plus, la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire haute occupée (HO) et l'orbitale BV de la forme ouverte (fermée) doit être compatible avec une cyclisation (ouverture) induite par un rayonnement UV (visible). C'est bien le cas : pour les DA typiques, le *gap* HO-BV atteint environ 3,50-4,20 (2,00-3,00) eV pour l'isomère ouvert (fermé) [12].

Si un DA peut emmagasiner un *bit* d'information, les capacités théoriques d'une molécule renfermant plusieurs unités commutables sont encore plus captivantes. En effet, un trimère

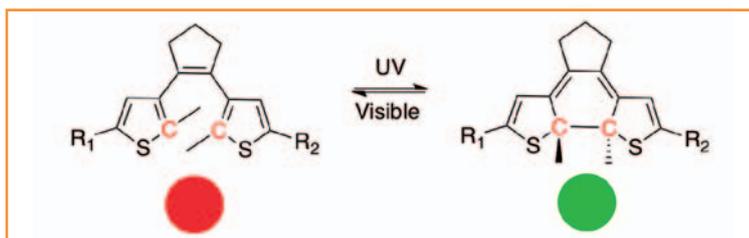


Figure 5 - Représentation d'un diaryléthène typique : forme ouverte à gauche, forme fermée à droite.

Reproduit de Perrier *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 1173 [13a], © 2012, American Chemical Society.

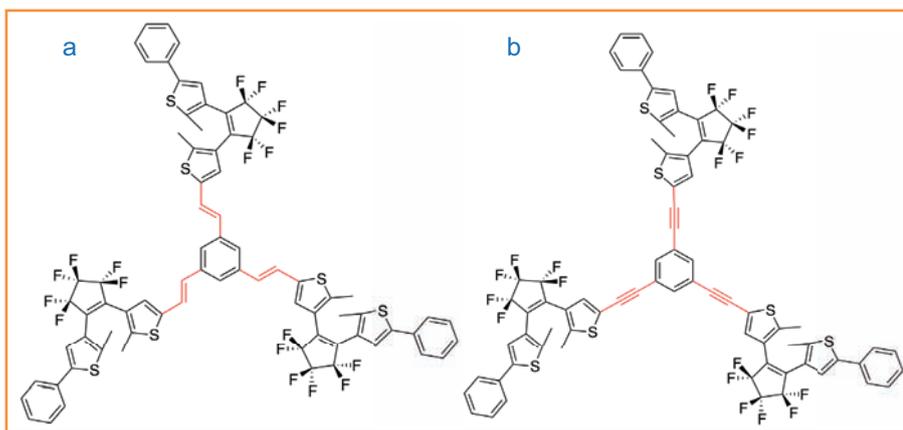


Figure 6 - Représentation de deux molécules constituées de trois unités de diaryléthène (DA).

entièrement fonctionnel peut présenter huit isomères distincts et pourrait donc stocker un octet plutôt qu'un seul *bit* de données. Cependant, seuls quelques exemples de molécules comprenant plus d'un interrupteur moléculaire ont été proposés et la plupart sont peu fonctionnels : seule une partie de la molécule conserve les propriétés photochromes [13]. Sur le plan théorique, il a été démontré que la fermeture (partielle ou complète) de ces dérivés ne peut être appréhendée qu'en s'affranchissant de la vision simpliste fournie par les seules orbitales frontières (HO-BV). En effet, c'est la topologie des orbitales moléculaires virtuelles $BV + n$ (avec $n = 1, 2$ ou 3) impliquées dans la bande UV intense qui régit la photocyclisation de l'unité ouverte pour les isomères hybrides fermé/ouvert, alors que les HO et BV sont systématiquement localisées sur l'unité déjà fermée de ces isomères : ces orbitales frontières ne fournissent donc pas d'indications pertinentes pour la fermeture de l'unité ouverte. Un exemple frappant est la paire de triades photochromes représentée *figure 6* [14]. Bien que ces deux composés multiphotochromes ne diffèrent que par le lien vinylique (a) ou acétylénique (b), leurs propriétés photochromes sont distinctes : il n'est en effet possible de fermer simultanément les trois DA que dans le premier cas [14]. Ce résultat est d'autant plus surprenant que la forme et la position des bandes d'absorption des deux composés sont extrêmement proches. Toutefois, le calcul TD-DFT effectué pour les isomères présentant deux DA fermés et un DA ouvert révèle qu'une excitation correspondant à la bande UV dominante n'implique pas les mêmes processus pour les deux trimères [13]. Ainsi, pour le composé présentant des triples liaisons entre le cœur et les DA, cette bande implique uniquement des déplacements électroniques sur les deux unités déjà fermées, alors que pour le système vinylique, une excitation dans l'UV correspond à une variation de la densité électronique principalement localisée sur l'unique DA ouvert. De plus, une analyse des orbitales virtuelles impliquées indique la possibilité de former une liaison σ entre les deux carbones réactifs (*figure 5*) pour le composé vinylique.

Isomérisation photo-induite d'un ligand de type stilbène coordonné à un complexe de Re(I) polypyridyl

La fonction de commutateur moléculaire permet de sonder ou de modifier la conformation de biomolécules [15] ou de rendre opérationnelles les machines supramoléculaires. Elle peut être activée par irradiation UV/visible [16]. La plupart des photocommutateurs sont basés sur des processus

d'ouverture/fermeture de cycles ou d'isomérisation de doubles liaisons C=C (stilbène) et N=N (azobenzène), comme illustré précédemment dans le cas des photochromes organiques. Alors que la photoisomérisation des composés organiques est activée par irradiation UV [17], la photoisomérisation de ligands coordonnés à des complexes métalliques est accessible à partir de 450 nm [18] ; ceci ouvre la voie à de nombreuses applications, en particulier dans les systèmes biologiques. L'efficacité du chromophore se décline en termes de réversibilité, stabilité et rendement quantique d'isomérisation qui sont modulés par la nature des ligands,

du centre

métallique et de l'environnement. Afin d'élucider le mécanisme de photoisomérisation dans le complexe $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N,N})(\text{L})]^+$ – avec N,N = 2,2'-bipyridine (bpy) et L = 4-styrylpyridine (stpy) (*figure 7*) –, des expériences de spectroscopie infrarouge (IR) et résonance Raman (RR) résolues en temps court (femtoseconde-picoseconde) ont été réalisées récemment [19].

Ces expériences ont permis de mesurer la cinétique de désactivation des états électroniques excités et de proposer un schéma qualitatif du processus photo-induit d'isomérisation $\text{trans}-[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+ \rightarrow \text{cis}-[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+$ qui se déroule en quelques dizaines de picosecondes via les états électroniques triplets les plus bas en énergie. Ces états correspondent à des états de type transfert de charge métal vers ligand (TCML) et intraligand (IL) décrits respectivement par une excitation de l'orbitale d du rhénium vers une orbitale π^* du ligand bpy (TCML) et une excitation π vers π^* (IL) localisée sur la double liaison C=C isomérisable (*figure 8*).

Les calculs de chimie quantique basés sur des approches fonction d'onde précises mais coûteuses en ressources calculatoires ont permis d'élucider le mécanisme de photoisomérisation pour ce complexe et de rationaliser le comportement de toute une série de molécules similaires possédant des combinaisons de ligands N,N/L différentes [20]. Le mécanisme de photoisomérisation diffère en fonction de la longueur d'onde d'irradiation utilisée (400 ou 313 nm).

Après redistribution rapide de l'énergie absorbée par l'état TCML initialement peuplé (irradiation à 400 nm) vers les états triplets TCML en quelques dizaines de femtosecondes, l'état clé $^3\text{IL} (\pi\pi^*)$ conduit le processus d'isomérisation $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ avec une efficacité modeste due à la topologie plane de la surface d'énergie potentielle qui lui est associée (*figure 9*, chemin 1). Le facteur déterminant la cinétique et le rendement d'isomérisation est la différence d'énergie entre les états $^3\text{TCML}$ et ^3IL qui doit être réduite pour obtenir une meilleure efficacité. Ceci explique le plus grand rendement observé lorsque le ligand bpy est remplacé par des ligands de type phénanthroline qui stabilisent l'orbitale π^* du ligand accepteur N,N.

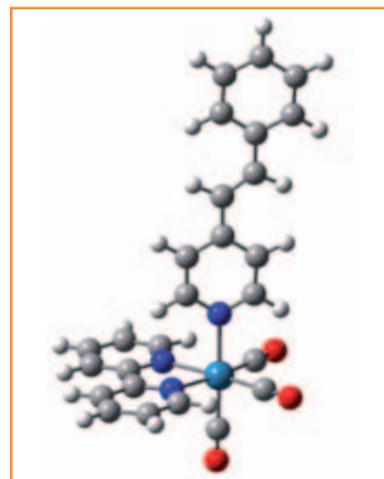


Figure 7 - Structure moléculaire du complexe $\text{trans}-[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+$.

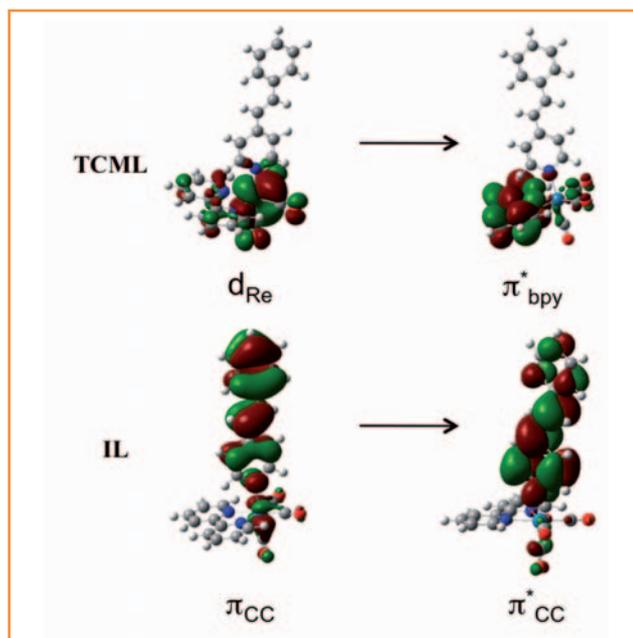


Figure 8.

L'irradiation à 313 nm permet de peupler l'état singulet 1IL localisé sur la double liaison C=C isomérisable, soit directement, soit par couplage vibronique et spin-orbite avec les états TCML (figure 9, chemin 2). L'isomérisation du ligand L peut alors se produire *via* la surface d'énergie potentielle associée (figure 9, chemin 3), impliquant un allongement de la double liaison C=C afin de franchir la barrière d'énergie qui caractérise ce chemin. Une autre voie de désactivation à partir de l'état 1IL *via* les états singulet et triplet TCML et triplet IL est également ouverte (figure 9, chemin 1).

L'étude théorique a permis de montrer que la position relative des états 1IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) et TCML ($d_{Re} \rightarrow \pi^*$) dans la région Franck-Condon (transition sans changement de la géométrie que l'on dit verticale), l'éventuelle présence d'intersections coniques [21] entre ces états et leur degré de couplage sont autant de facteurs qui contrôlent le rapport de branchement

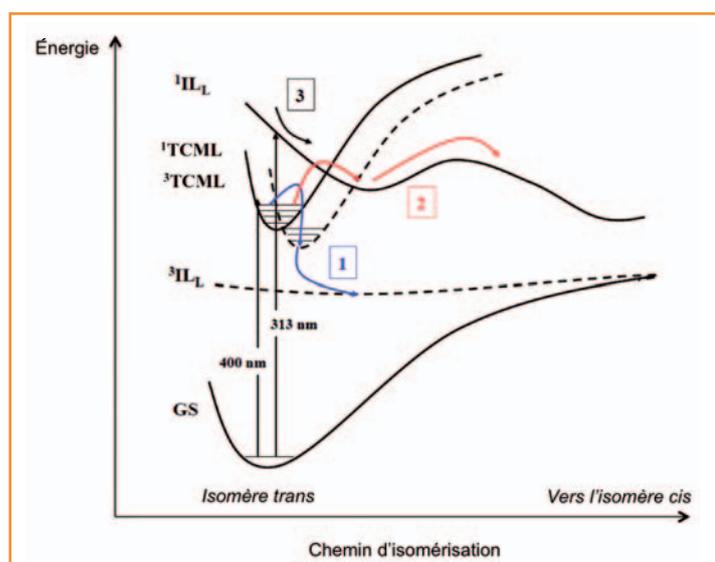


Figure 9 - Énergies de l'état fondamental (GS) et des états excités des molécules $[Re(CO)_3(NN)L]^+$ et mécanisme de désactivation après excitation visible (400 nm) et UV (313 nm).

entre les deux chemins de désactivation de la molécule accessibles par irradiation UV. En outre, l'analyse théorique indique que l'efficacité et la cinétique d'isomérisation après irradiation dans le domaine visible sont entièrement contrôlées par l'écart énergétique entre les états triplets TCML ($d_{Re} \rightarrow \pi^*$) et IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) les plus bas. Cet écart énergétique s'élève typiquement de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1} .

Luminescence vs. transfert d'électrons dans les complexes de ruthénium intercalateurs d'ADN

Les fonctions de luminescence et d'initiateur de transfert d'électrons activées par lumière visible jouent un rôle fondamental dans notre connaissance du comportement électronique des systèmes biologiques. C'est ainsi que de nombreuses molécules peuvent être utilisées comme sonde à usage diagnostique pour leurs propriétés de luminescence, ou comme agents thérapeutiques en communiquant par transferts d'électrons réversibles ou non avec les sites actifs des systèmes biologiques (ADN, protéines...) [22]. La découverte en 1990 par Barton, Sauvage *et coll.* [23] des propriétés de commutateur moléculaire du complexe $[Ru(bpy)_2(dppz)]^{2+}$ (bpy : 2,2'-bipyridine ; dppz : dipyrrophenazine) qui devient luminescent lorsqu'il est intercalé dans l'ADN a suscité de nombreuses études expérimentales en vue de comprendre les modes d'intercalation et les interactions des complexes des métaux de transition avec l'ADN, de découvrir les mécanismes photophysiques mis en jeu et leurs conséquences au niveau biologique. Dans le cas des complexes de Ru(II) intercalateurs d'ADN, deux processus sont mis en évidence : la luminescence et le transfert d'électrons de la guanine vers le complexe, le rapport de branchement entre ces deux processus étant très sensible à l'environnement et aux conditions expérimentales (figure 10) [24].

Par exemple, si le complexe $[Ru(phen)_2(dppz)]^{2+}$ (phen : 1,10-phénanthroline) adopte un comportement d'interrupteur moléculaire, par activation de la fonction luminescence après intercalation dans l'ADN, le complexe analogue $[Ru(tap)_2(dppz)]^{2+}$ (tap : 1,4,5,8-tétra-azaphénanthrène) est le siège d'un transfert d'électrons de la guanine vers le complexe après irradiation dans le domaine visible.

L'étude des structures, des modes d'intercalation et d'interaction, des propriétés spectroscopiques et photophysiques du système complexe constitué par la molécule métallique et son environnement biologique représente un champ d'investigation immense pour la chimie théorique. La difficulté consiste à modéliser à un niveau d'approximation réaliste des phénomènes locaux, telles les excitations électroniques, des interactions entre complexe et paires de base et des perturbations induites par l'environnement, ceci en jonglant avec les différentes méthodes théoriques disponibles, en les interfaçant au besoin pour aboutir à une description cohérente des phénomènes physico-chimiques observés.

Les spectres d'absorption théoriques des complexes $[Ru(phen)_2(dppz)]^{2+}$ (a) et $[Ru(tap)_2(dppz)]^{2+}$ (b) représentés figure 11 ont été modélisés par une approche TD-DFT pour la partie mécanique quantique (QM) interfaçée à une méthode de type mécanique moléculaire à champs de forces (MM) pour le traitement de l'ADN [25]. Chaque complexe est une hélice qui peut tourner à droite ou à gauche et possède donc deux énantiomères (Δ et Λ). Il peut s'insérer de diverses

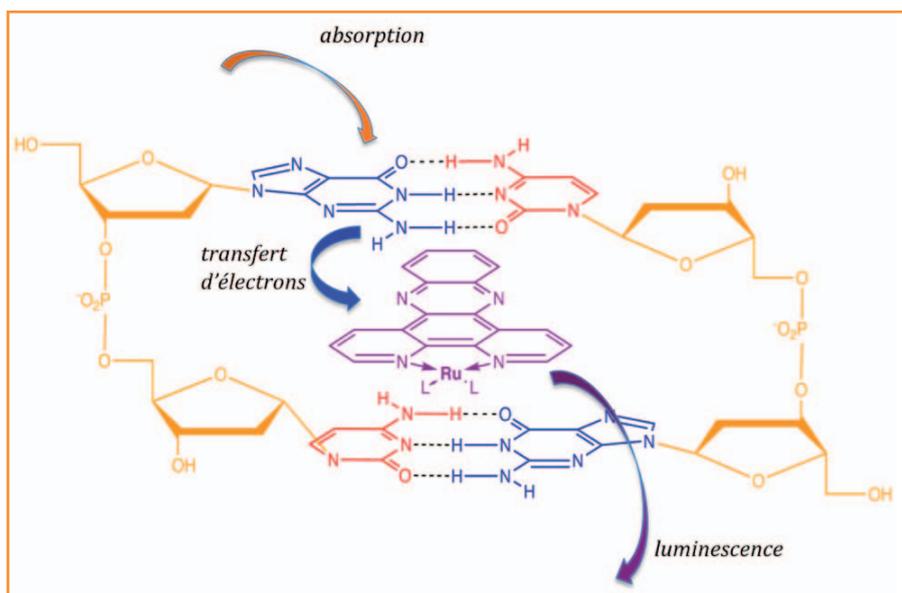


Figure 10 - Représentation schématique d'un complexe $[Ru(L)_2(dppz)]^{2+}$ inséré entre deux paires de bases cytosine/guanine et des processus de désactivation mis en jeu, à savoir le transfert d'électrons de la guanine vers le complexe et l'émission de photons, après absorption à 450 nm.

manières dans les sillons, mineur ou majeur (*minor* ou *major grooves*), de l'ADN.

Les spectres théoriques (en couleur) sont comparés aux spectres expérimentaux obtenus pour les complexes intercalés dans de l'ADN de thymus de veau (bâtonnets noirs). La simulation doit prendre en compte les deux énantiomères (Δ et Λ) et les deux modes d'intercalation dans les sillons de l'ADN (*minor* ou *major groove*). L'accord entre les spectres théoriques et expérimentaux est remarquable malgré les approximations du modèle. Ceci s'explique par le fait que la signature spectroscopique dans le domaine UV-visible du système Ru(II)/ADN est locale et donc peu affectée par l'environnement. Ceci n'est pas vrai pour la spectroscopie d'émission qui passe par les états excités triplets les plus bas. En effet, les calculs montrent que l'état excité triplet 3TCML qui est responsable des propriétés de luminescence (phosphorescence) des complexes de ruthénium est particulièrement sensible à son environnement. L'énergie et la nature du transfert de charge vers le ligand dppz intercalé ou vers les ligands ancillaires *phen* ou *tap* sont modifiées selon que le

complexe est isolé dans l'eau (transfert de charge vers dppz) ou inséré dans l'ADN (transfert de charge vers *phen* ou *tap*), sa position énergétique variant par rapport à celle de l'état électronique triplet non luminescent localisé sur le ligand dppz et correspondant à une excitation $\pi_{dppz} \rightarrow \pi^*_{dppz}$.

Dans cet exemple, qui se situe à la limite des possibilités théoriques actuelles, l'étude a permis de montrer que seuls deux états électroniques triplets contrôlent la photophysique du complexe de ruthénium intercalé dans l'ADN.

En fonction de l'environnement et des ligands ancillaires (*phen* ou *tap*), l'énergie d'excitation visible est restituée via l'état 3TCML triplet luminescent ou via l'état intraligand (IL) initiateur de transfert d'électrons de la guanine vers le complexe. Cette première conclusion permet d'expliquer pourquoi la fonction de commutateur moléculaire n'est pas toujours activée par irradiation dans le visible, comme ceci a été démontré par spectroscopie laser pompe/sonde pour $[Ru(tap)_2(dppz)]^{2+}$. En effet, si la population de l'état triplet 3IL est privilégiée, cette fonction sera inhibée par le transfert d'électrons de la guanine vers le complexe, ouvrant la voie à la chimie des radicaux cations de la guanine dans le système biologique.

Conclusion

Les exemples présentés dans cet article illustrent l'apport de la chimie théorique dans le domaine des états électroniques excités et des processus complexes induits par l'irradiation lumineuse d'un chromophore organique ou inorganique. L'étude théorique peut apporter des informations qualitatives qui seront exploitées pour prédire le comportement et l'efficacité de toute une série de chromophores. Une étude précise et détaillée aboutira à la compréhension semi-quantitative des processus complexes et permettra de rationaliser les observations expérimentales. Tout comme le calcul précis de surfaces d'énergie potentielle à haute dimensionnalité, la prise en compte d'un environnement complexe demeure un défi pour le théoricien. Les méthodes couplant des approches statiques et dynamiques s'appliquent encore

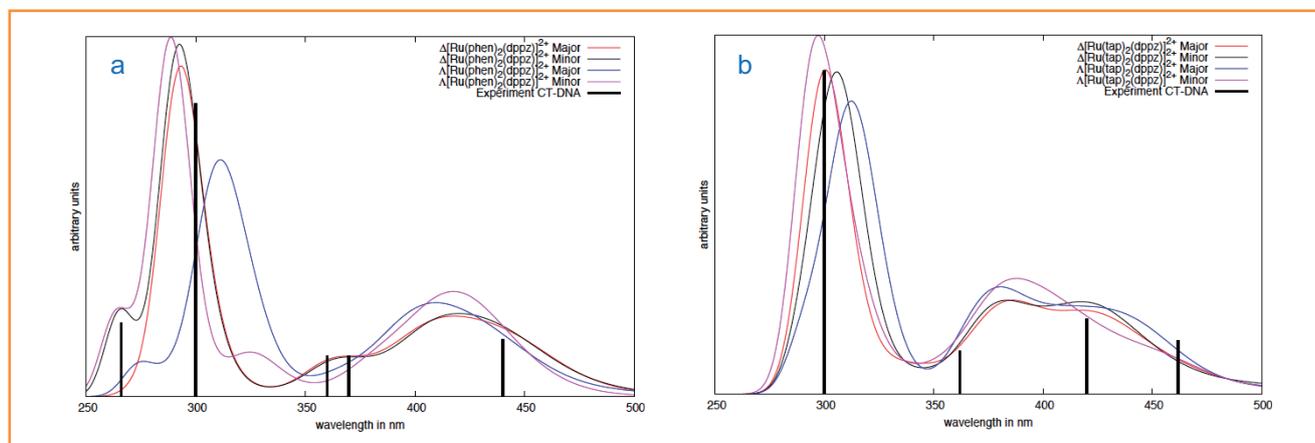


Figure 11 - Spectres d'absorption théoriques (absorbance en unité arbitraire, longueur d'onde en nm) des complexes $[Ru(phen)(dppz)]^{2+}$ (a) et $[Ru(tap)(dppz)]^{2+}$ (b).

Reproduits avec la permission des auteurs de la réf. [25].

difficilement aux états excités, en particulier lorsque la densité d'états électroniques est élevée, comme dans les complexes des métaux de transition.

Chantal Daniel remercie Étienne Gindensperger (LCQS, Strasbourg) et Horst Köppel (Université Heidelberg) pour leur contribution importante au travail sur les complexes du rhénium, et Xavier Assfeld et Antonio Monari (Université de Lorraine, Nancy) qui ont largement contribué à l'étude portant sur les complexes de Ru(II) intercalaires de l'ADN. Denis Jacquemin remercie Carlo Adamo (ENSCP, Paris), Éric Brémond (ENSCP, Paris), Ilaria Ciofini (ENSCP, Paris), Boris Le Guennic (ISCR, Rennes), François Maurel (UP7, Paris), Olivier Maury (ENS Lyon), Éric A. Perpète (FUNDP, Namur), Aurélie Perrier (UP7, Paris) et Aurélien Planchat (CEISAM, Nantes) pour leur participation aux travaux sur les colorants organiques et les photocromes, ainsi que l'European Research Council et la Région des Pays de la Loire pour leur soutien dans le cadre, respectivement, d'une bourse ERC « Starting Grant » (StG) (projet Marches 278845) et d'un recrutement sur poste stratégique.

Références

- [1] a) Hagfeldt A., Grätzel M., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 269 ; b) *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, H. Klauk (ed), Wiley-VCH, **2006** ; c) *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, K. Müllen, U. Scherf (eds), Wiley-VCH, **2006** ; d) Boisard V., Les OLED affichent la couleur, *Photoniques*, **2003**, *9*, p. 42.
- [2] Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R., *Talanta*, **2000**, *51*, p. 415.
- [3] Maxwell K., Johnson G.N., *J. Exp. Botany*, **2000**, *51*, p. 659.
- [4] Laurent A.D., Wathelet V., Bouhy M., Jacquemin D., Perpète E.A., Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques, *Techniques de l'Ingénieur*, **2010**, *810*, AF6.
- [5] a) Jacquemin D., Brémond E., Planchat A., Ciofini I., Adamo C., *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, p. 1882 ; b) Jacquemin D., Brémond E., Ciofini I., Adamo C., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *73*, p. 468.
- [6] Khan M.S., Khan Z.H., *Spectrochim. Acta A*, **2003**, *59*, p. 1409.
- [7] a) Valeur B., *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, **2001** ; b) Lakowicz J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **1999**, Springer.
- [8] a) Jacquemin D., Planchat A., Adamo C., Mennucci B., *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, p. 2359 ; b) Le Guennic B., Maury O., Jacquemin D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, p. 157.
- [9] Du H., Fuh R.A., Li J., Corkan A., Lindsey J.S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, *68*, p. 141.
- [10] Tram K., Yan H., Jenkins H.A., Vassiliev S., Bruce D., *Dyes Pigm.*, **2009**, *82*, p. 392.
- [11] a) Irie M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1685 ; b) Kobatake S., Takami D., Muto H., Ishikawa T., Irie M., *Nature*, **2007**, *446*, p. 778 ; c) Singer M., Jäschke A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 8372.
- [12] a) Perrier A., Maurel F., Aubard J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *189*, p. 167 ; b) Laurent A., André J.M., Perpète E.A., Jacquemin D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *192*, p. 211.
- [13] Voir : a) Perrier A., Maurel F., Jacquemin D., *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 1173 et réf. citées ; b) Jacquemin D., Perpète E.A., Maurel F., Perrier A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, p. 7994.
- [14] Choi H., Jung I., Song K.H., Song K., Hin D.S., Kang S.O., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, p. 9059.
- [15] Birge R.R., Parson B., Song Q.W., Tallent J.R., *Molecular Electronics*, J. Jortner, M. Ratner (eds), Blackwell Science, **1997**, p. 439-472.
- [16] a) Balzani V., Scandola F., *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Herwood, **1991** ; b) Balzani V., Venturi M., Credi A., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, **2003**.
- [17] Görner H., Kühn H.J., *Advances in Photochemistry*, D.C. Neckers, D.H. Volman, G. Bünau (eds), J. Wiley & Sons, **1995**, vol. 19, p. 1.
- [18] a) Schanze K.S., Lucia L.A., Cooper M., Walters K.A., Ji H.-F., Sabina O., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 5577 ; b) Yam V.W., Lau V.C.-Y., Wu L.-X., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, p. 1461 ; c) Itokazu M.K., Polo A.S., Iha N.Y.M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, *160*, p. 27 ; *ibid* **2006**, *181*, p. 73.
- [19] a) Busby M., Matousek P., Towrie M., Vlček A. Jr, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 3000 ; b) Busby M., Hartl F., Matousek P., Towrie M., Vlček A. Jr, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, p. 6912.
- [20] a) Bossert J., Daniel C., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, p. 4835 ; b) Gindensperger E., Köppel H., Daniel C., *Chem. Commun.*, **2012**, *46*, p. 8225 ; c) Kayanuma M., Daniel C., Köppel H., Gindensperger E., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, p. 2693 ; d) Kayanuma M., Gindensperger E., Daniel C., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, p. 13191.
- [21] *Conical Intersections: Electronic Structures, Dynamics and Spectroscopy*, *Advances Series in Physical Chemistry*, vol. 15, W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel (eds), World Scientific Publishing, **2004**.
- [22] a) Zeglis B.M., Pierre V.C., Barton J.K., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 4565 ; b) Liu H.-K., Sadler P.J., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 349 ; c) Shih C.,

- Museth A.K., Abrahamsson M., Blanco-Rodriguez A.M., Di Bilio A.J., Sudhamsu J., Crane B.R., Ronayne K.L., Towrie M., Vlček A. Jr, Richards J.H., Winkler J.R., Gray H.B., *Science*, **2008**, *320*, p. 1760.
- [23] Frideman E., Chambon J.-C., Sauvage J.-P., Turro N.J., Barton J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 4960.
- [24] a) Olson E.J.C., Hu D., Hörmann A., Jonkman A.M., Arkin M.R., Stemp E.D.A., Barton J.K., Barbara P.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 11458 ; b) Ortmans I., Elias B., Kelly J.M., Moucheron C., Kirsch-DeMesmaeker A., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 668.
- [25] a) Ambrosek D., Loos P.-F., Assfeld X., Daniel C., *J. Inorg. Biochem.*, **2010**, *104*, p. 893 ; b) Atsumi M., González L., Daniel C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *190*, p. 310.



D. Jacquemin

Denis Jacquemin

est professeur au Département de Chimie et Laboratoire CEISAM (Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation)*. Il pilote actuellement le projet ERC StG Marches et est membre junior de



C. Daniel

l'Institut Universitaire de France depuis 2012.

Chantal Daniel

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg**, laboratoire dont elle a été responsable de 2007 à 2013.

* Département de Chimie et Laboratoire CEISAM, UMR 6230 CNRS/ Université de Nantes, UFR des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes Cedex 3. Courriel : Denis.Jacquemin@univ-nantes.fr

** Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex. Courriel : c.daniel@unistra.fr

ChemistryViews
Alerts & Events
Videos & Blogs
News & Articles

Join - register - benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting
updated every day for you and
your work!

Spot your favorite content:
ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe WILEY-VCH

Les matériaux pour l'énergie : quels défis pour la chimie théorique ?

Le cas des batteries Li-ion

Anne-Laure Dalverny et Marie-Liesse Doublet

Résumé

Dans le domaine de l'énergie, la modélisation de dispositifs électrochimiques, comme les piles à combustible, les batteries rechargeables, les cellules photovoltaïques ou encore les photo-batteries, qui allient conversion et stockage de l'énergie, reste un véritable défi pour le théoricien. Face à la très grande diversité des problématiques théoriques liées à chacun de ces dispositifs, le choix est fait ici de restreindre l'étude aux batteries rechargeables (accumulateurs électriques), et en particulier aux dispositifs basés sur la technologie Li-ion. Ces dispositifs suscitent un très vif intérêt auprès de la communauté scientifique depuis une quinzaine d'années et soulèvent encore bien des questions auxquelles le théoricien doit répondre, soit en levant les verrous méthodologiques, numériques et techniques des méthodes théoriques existantes, soit en développant de nouvelles méthodes. L'objectif de cet article est donc de mettre en lumière certains des verrous liés au traitement théorique de ces systèmes complexes et de dresser un état des lieux des techniques et méthodologies en cours de développement dans ce domaine pour répondre à l'un des grands défis de notre siècle en matière de stockage (électrochimique) de l'énergie.

Mots-clés

Chimie théorique, matériaux, énergie, stockage, batterie Li-ion, modélisation.

Abstract

Materials for energy storage: challenges and related issues for theoretical chemistry

In the field of energy materials research, the computational modeling of electrochemical devices such as fuel cells, rechargeable batteries, photovoltaic cells or photo-batteries that combine energy conversion and storage represents a great challenge for theoreticians. Given the wide variety of issues related to the modeling of each of these devices, this article is restricted to the study of rechargeable batteries (accumulators) and more particularly Li-ion batteries. The objective of this paper is to highlight some of the key problems related to the theoretical treatment of these complex systems and to present some of the state-of-the-art regarding computational techniques and methodologies that are being developed in this area to meet one of our greatest challenges in the development of materials for electrochemical energy storage.

Keywords

Theoretical chemistry, materials, energy storage, Li-ion batteries, computational modeling.

Les batteries Li-ion

Principe de fonctionnement

Depuis leur mise sur le marché en 1991 par Sony, les accumulateurs au lithium n'ont cessé de se développer et sont aujourd'hui présents dans la plupart de nos appareils portables (ordinateurs, téléphones, outils...) et dans nos véhicules électriques hybrides [1]. Comme le montre la *figure 1*, une batterie au lithium est constituée de deux électrodes de potentiels électriques différents qui sont reliées entre elles par un circuit électrique (assurant le transport des électrons) et séparées par un électrolyte liquide ou solide (assurant le transport des ions Li^+). Au cours de la décharge, les ions Li^+ et les électrons passent de l'électrode négative (bas potentiel) vers l'électrode positive (haut potentiel) *via* l'électrolyte et le circuit électrique, respectivement. Deux réactions d'oxydo-réduction surviennent alors simultanément aux deux électrodes : une oxydation à l'électrode négative initialement riche en lithium ($\text{LiAn} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{An}$) et une réduction à l'électrode

positive initialement pauvre en lithium ($\text{Cat} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiCat}$). Le potentiel d'équilibre moyen de la batterie (V) est alors directement relié à la différence de potentiel chimique du lithium entre les deux électrodes ($\mu_{\text{Cat}}^{\text{Li}}$, $\mu_{\text{An}}^{\text{Li}}$), et donc à l'enthalpie libre réactionnelle ($\Delta_r G$) de l'équilibre chimique global $\text{Cat} + \text{LiAn} \rightarrow \text{LiCat} + \text{An}$:

$$V = -\frac{1}{F}(\mu_{\text{Cat}}^{\text{Li}} - \mu_{\text{An}}^{\text{Li}}) = -\frac{1}{F}\Delta_r G \quad (1)$$

Au cours de la charge, l'application d'un potentiel extérieur permet de replacer les deux électrodes dans leur état initial en inversant les deux réactions électrochimiques : une oxydation à l'électrode positive qui devient alors l'anode (An) et une réduction à l'électrode négative qui devient alors la cathode (Cat).

Performances

Comme pour tous les accumulateurs électrochimiques, les performances d'une batterie Li-ion sont définies par rapport

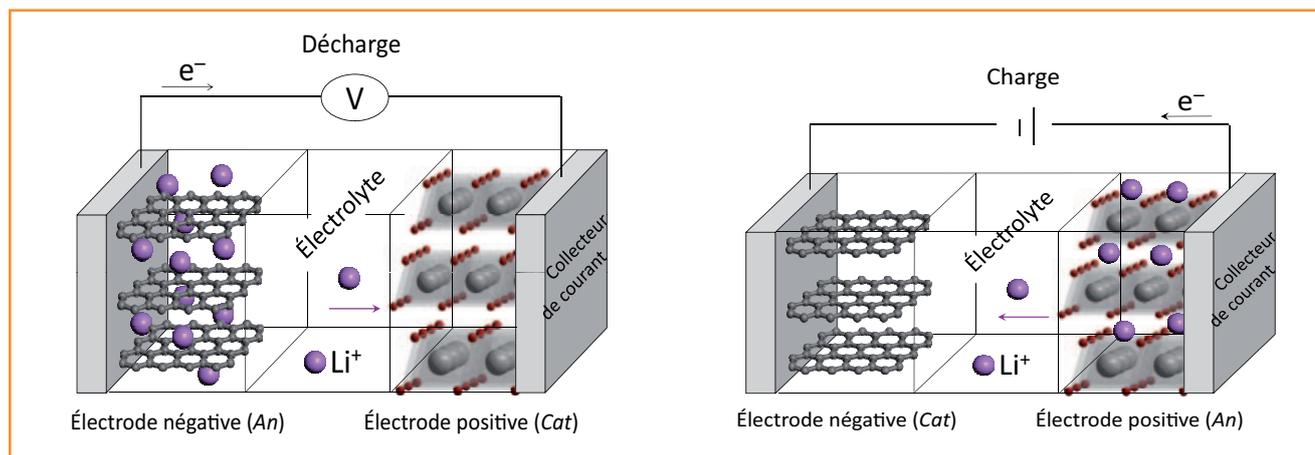


Figure 1 - Schéma d'une batterie et de son principe de fonctionnement en charge/décharge. Dans l'exemple donné ici, les matériaux utilisés pour les deux électrodes sont des matériaux lamellaires qui présentent une structure en couches autorisant les ions Li^+ à s'intercaler entre les plans d'atomes de la structure hôte. Dans les batteries commerciales, l'électrode négative (bas potentiel) est généralement constituée de carbone graphitique et l'électrode positive (haut potentiel) d'un oxyde ou phosphate de métal de transition (ici le dioxyde de cobalt).

à des grandeurs caractéristiques macroscopiques, comme la tension délivrée (exprimée en volt), la densité d'énergie stockée (exprimée en Wh), la puissance spécifique (exprimée en W/kg), mais aussi par rapport à des données plus qualitatives comme la durée de vie, la sécurité, le coût et l'impact écologique. Alors que la tension ne dépend que de la différence de potentiel chimique entre les deux électrodes, la densité d'énergie et la puissance sont également fonction de la quantité de charge électrique stockée par unité de masse (appelée *capacité spécifique*) et de la vitesse à laquelle elle est échangée.

Modélisation

Sur le plan théorique, l'étude complète de tels systèmes requiert des méthodes de calculs « multi-échelles » permettant de traiter explicitement des phénomènes *microscopiques* (réactions élémentaires), *mésoscopiques* (organisation et structuration des électrodes) et *macroscopiques* (transport de masse, nucléation de croissance, séparation de phases). En effet, même si nous venons de voir que le fonctionnement d'une batterie repose sur des réactions d'oxydo-réduction *a priori* très simples, les mécanismes électrochimiques mis en jeu au sein des deux électrodes ou aux interfaces entre les électrodes et l'électrolyte relèvent souvent de processus physico-chimiques très complexes intervenant à différentes échelles de temps et d'espace et impliquant des grandeurs statiques (force électromotrice, résistance de la connectique ou de l'électrolyte) et dynamiques (transfert de charges, transport de masse). Traiter l'ensemble de ces mécanismes simultanément est aujourd'hui impossible, du moins au niveau *ab initio*. Notons cependant qu'il existe des modèles classiques de type continuum, basés sur des approches purement phénoménologiques, qui permettent de traiter la batterie dans son ensemble et dans les conditions opératoires de pression et de température. On peut citer par exemple les circuits électriques équivalents [2] ou les modèles de cinétique électrochimique [3]. Ces derniers sont basés sur les équations de Butler-Volmer, avec des degrés de sophistication plus ou moins élevés selon le nombre et la précision des effets physico-chimiques décrits. Bien qu'ayant déjà porté leurs fruits dans l'optimisation de la durée de vie des batteries [4], ces approches, dites « top-down », se basent sur une extraction expérimentale des paramètres contenus

dans les équations de cinétique électrochimique et ne sont donc pas à proprement parler prédictives. En effet, pour prédire les performances d'une batterie et sa durée de vie en fonction des conditions opératoires, le chimiste doit d'abord fabriquer et tester en laboratoire des batteries modèles miniatures qui serviront à paramétrer le modèle phénoménologique qu'il aura choisi. De plus, ces méthodes ne permettent pas de relier les performances d'une batterie aux propriétés intrinsèques des matériaux utilisés aux électrodes, puisqu'aucune donnée propre à la nature chimique/électronique de ces matériaux n'y est incluse.

Ainsi, pour construire des modèles multi-échelles plus prédictifs, il est primordial de pouvoir extraire des calculs, des paramètres plus quantitatifs, qui prennent en compte non seulement les propriétés structurales et électroniques des matériaux d'électrode, mais aussi leur réactivité vis-à-vis du lithium (activité, diffusion, etc.). À l'échelle la plus locale (microscopique), les méthodes de type premiers principes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps peuvent être utilisées pour extraire ces paramètres. Elles fournissent des données quantitatives précieuses, à la fois *thermodynamiques* (potentiels électrochimiques et structures d'équilibre des matériaux d'électrode) et *cinétiques* (barrières de diffusion des ions Li^+ , migration des interfaces), qui peuvent ensuite être utilisées comme paramètres d'entrée dans des modèles d'échelle supérieure (spatiale ou temporelle). À titre d'exemple, on citera les simulations *Monte Carlo cinétique* ou les *modèles de thermodynamique hors équilibre* qui mettent en compétition les différents processus élémentaires étudiés au niveau *ab initio* et à l'échelle atomistique pour déterminer leur impact respectif sur la structuration des électrodes à l'échelle mésoscopique par exemple. Ces approches, dites « bottom-up », ont déjà fait leurs preuves dans le domaine des piles à combustible [5] et sont actuellement en cours de développement dans le domaine des batteries Li-ion [6-7]. Elles représentent aujourd'hui un graal pour les théoriciens impliqués dans ce domaine, non seulement pour garantir la transférabilité des paramètres d'une échelle à une autre, mais surtout pour résoudre, de la manière la plus exacte possible, les équations de transport ionique et électronique (non linéairement couplées entre elles) qui gouvernent le comportement macroscopique des batteries et leur évolution au cours du temps. En

attendant cette ultime méthode, il peut être utile et efficace de coupler les approches bottom-up et top-down pour étudier les performances électrochimiques des batteries en tirant bénéfice du coût calculatoire limité des approches phénoménologiques et de la description physico-chimique des matériaux des approches quantiques.

Même si ces approches sont très prometteuses, elles restent encore très limitées dans le domaine des batteries Li-ion en raison du nombre considérable de paramètres à extraire, mais aussi des verrous méthodologiques et numériques liés aux méthodes *ab initio* pour extraire ces paramètres. Ainsi, dans ce domaine, la grande majorité des théoriciens concentrent leurs études sur l'un ou l'autre des éléments de la batterie (électrode ou électrolyte) dans le but d'optimiser leurs performances respectives vis-à-vis du cahier des charges très strict auquel chacun d'entre eux doit répondre. Ces études sont généralement réalisées au niveau quantique, grâce à l'utilisation de méthodes de « premiers principes »⁽¹⁾ basées sur le formalisme DFT (« density functional theory »), dont le caractère prédictif permet de reproduire, interpréter ou prédire les propriétés physico-chimiques de systèmes complexes. Ces études visent à rationaliser les mécanismes microscopiques à l'origine des performances des différents éléments de la batterie, et à calculer les grandeurs *thermodynamiques* et *cinétiques* macroscopiques utiles aux modèles multi-échelles et parfois inaccessibles par l'expérience. De cette manière, les théoriciens investis dans ce domaine contribuent – parfois même sans en avoir conscience – à alimenter la base de données virtuelle des paramètres requis pour les approches bottom-up du futur. Nous allons illustrer dans ce qui suit les stratégies de calculs développées ces dernières années pour accéder à ces grandeurs.

Application : modélisation d'un matériau d'électrode

Dans le principe, tout matériau⁽²⁾ susceptible de réagir avec le lithium *via* une réaction d'oxydoréduction peut être envisagé comme matériau d'électrode. Le candidat « idéal » devra donc posséder un potentiel électrochimique compatible avec (i) la fenêtre de potentiel pour laquelle l'électrolyte choisi est stable et (ii) l'application recherchée (positive ou négative). Il devra également posséder une grande capacité spécifique (échanger un grand nombre de lithium avec la contre-électrode) pour garantir une bonne autonomie à la batterie, et être stable en cyclage (réversibilité des réactions électrochimiques) pour optimiser sa durée de vie. Depuis quelques années, les méthodes combinatoires de prédiction structurale ont émergé dans la communauté des batteries pour guider les expérimentateurs dans leur quête de nouveaux matériaux d'électrodes. Elles visent à déterminer la structure cristalline la plus probable d'un matériau, pour une composition chimique donnée, avant de tester ses performances électrochimiques. Ces méthodes relèvent soit d'une procédure probabiliste s'appuyant sur les bases de données de cristallographie [8], soit de techniques aléatoires évolutives d'exploration de surfaces d'énergie potentielle [9-10]. Très prometteuses au départ, ces méthodes ne rencontrent cependant pas le succès escompté, soit parce que les structures obtenues ne sont pas encore synthétisées (voire synthétisables) expérimentalement, soit parce que leurs propriétés électrochimiques ne sont pas intéressantes *in fine*.

On l'aura compris, prédire la structure d'un matériau avant même de savoir s'il sera un bon candidat pour la propriété recherchée est une stratégie qui peut poser question. Pour

cette raison, une méthode basée sur la recherche de la propriété en amont de sa prédiction structurale peut s'avérer plus efficace. Ce type de méthode est actuellement en cours de développement dans le cadre du Réseau français de stockage électrochimique de l'énergie (RS2E⁽³⁾). L'un des objectifs de la méthode développée est d'utiliser une vision plus intuitive du matériau d'électrode idéal en cherchant à identifier, sur la base d'outils et concepts de liaison chimique, l'entité électrochimique pertinente qui portera la propriété recherchée. À partir de là, une recherche structurale des matériaux basés sur cette entité peut être effectuée, offrant ainsi une plus grande probabilité d'atteindre le candidat idéal [11].

Dans l'attente d'une méthode performante de conception théorique de matériaux, les théoriciens travaillent principalement sur des matériaux issus de l'expérience pour déterminer l'ensemble des facteurs chimiques, électroniques et mécaniques responsables de leurs propriétés électrochimiques. De cette manière, ils contribuent à mieux comprendre les phénomènes microscopiques à l'origine des propriétés macroscopiques de ces systèmes, et donc à comprendre l'origine des limitations de nos batteries actuelles.

Grandeur thermodynamique de réaction : le potentiel électrochimique d'équilibre

Pour étudier la réactivité électrochimique d'un matériau – qu'il soit issu d'une synthèse expérimentale ou d'un calcul combinatoire de prédiction structurale –, le théoricien simule une « demi-batterie » constituée du dit matériau à l'électrode positive et du lithium métallique à l'électrode négative. De cette manière, l'électrode de lithium est prise comme électrode de référence⁽⁴⁾ et la réaction globale à étudier est $Cat + Li \rightarrow LiCat$ ⁽⁵⁾. Comme nous l'avons vu dans l'équation (1), le potentiel de la batterie est directement relié à l'énergie de Gibbs de la réaction. Dans le principe, le calcul d'une grandeur thermodynamique de réaction au moyen de méthodes de premiers principes ne pose aucun problème particulier puisqu'il correspond à une simple différence entre l'énergie des produits ($LiCat$) et celle des réactifs ($Li + Cat$), chacune de ces énergies pouvant être calculée séparément. Cependant, nous allons voir que dans la pratique, ce calcul d'apparence simple peut s'avérer très complexe, et ceci pour des raisons aussi bien physiques (mécanisme de la réaction) que méthodologiques (formalisme théorique) ou numériques (nombre de phases).

Comme le montre la *figure 2*, la réaction d'un matériau avec le lithium peut conduire à trois mécanismes électrochimiques très différents : les réactions d'*insertion*, les réactions de *déplacement* et les réactions de *conversion*. Ces réactions conduisent à des morphologies d'électrodes très différentes (impliquant une ou plusieurs phases solides) qui affectent directement la thermodynamique et la cinétique des réactions. Dans le cas des réactions d'insertion monophasées, l'électrode est constituée d'une seule phase dont la composition en lithium (x) varie progressivement au cours de la réaction⁽⁶⁾. Pour ce type de réaction, l'activité du lithium évolue en fonction de la composition. Ainsi, le potentiel de la batterie décroît (croît) progressivement au cours de la décharge (charge) suivant la loi de Nernst (*figure 3a*) et la cinétique de la réaction est limitée par la diffusion des ions Li^+ dans la structure du matériau hôte. Pour toutes les autres réactions en revanche, plusieurs phases coexistent dans l'électrode au cours de la réaction. Les ions Li^+ ne diffusent donc plus dans la structure du matériau de départ mais aux interfaces entre

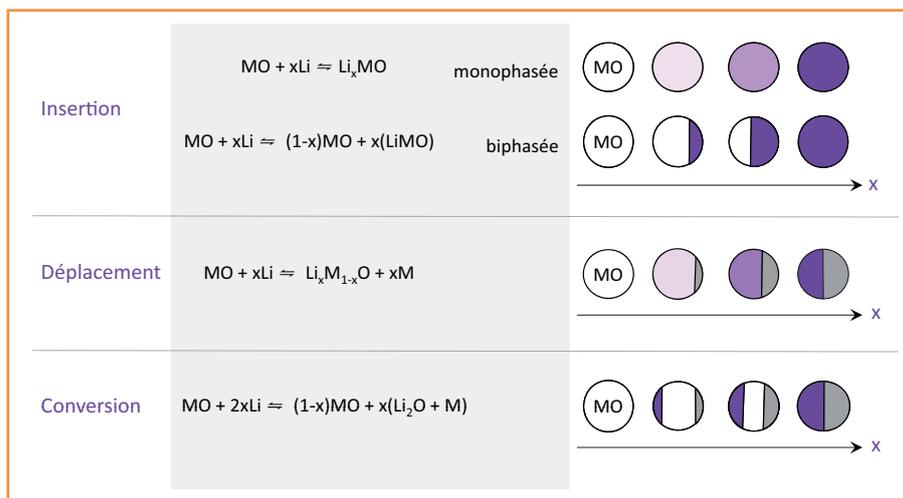


Figure 2 - Les différents mécanismes électrochimiques (insertion, déplacement et conversion) et leur équilibre électrochimique associé. L'électrode de départ (représentée par un cercle blanc) est un oxyde de métal de transition MO qui réagit avec le lithium pour former une ou plusieurs phases en fonction du mécanisme considéré. Chaque couleur correspond à une phase différente tandis que les différentes nuances d'une même couleur représentent les différentes compositions en lithium de la phase considérée. La réaction est supposée ici être une réaction de décharge (réduction de l'électrode positive) dont l'avancement est représenté par la flèche noire.

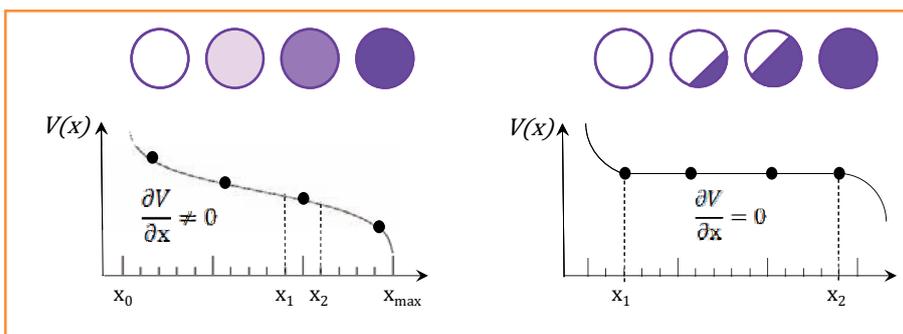


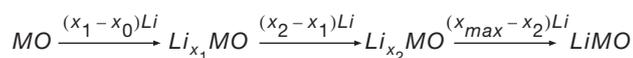
Figure 3 - Représentation schématique de l'évolution du potentiel électrochimique $V(x)$ (exprimé en volt par rapport à la référence Li^+/Li^0) en fonction de la composition x de l'électrode dans le cas d'une réaction monophasée (a) et d'une réaction biphasée (b).

Le composé de départ MO est représenté par un cercle vide tandis que les différentes nuances de violet représentent les différentes compositions Li_xMO .

les différentes phases solides formées au cours de la réaction dans l'électrode. Dans tous ces cas, le potentiel de la batterie est constant au cours de la décharge (charge) (figure 3b) et la cinétique de la réaction est maintenant gouvernée par la migration des fronts de phases (interfaces solide/solide). Ainsi, étudier des réactions électrochimiques mono- ou multiphasées à l'aide des méthodes DFT requiert des stratégies et techniques de calculs différentes.

Cas des réactions monophasées

Dans le cas des réactions d'insertion monophasées (cf. figure 2), la réaction électrochimique totale entre les compositions $x_0 = 0$ et $x_{max} = 1$ peut s'écrire comme la succession d'une infinité de réactions électrochimiques, chacune échangeant une quantité infinitésimale d'ions Li^+ et d'électrons avec la contre-électrode :



Ainsi, toute réaction monophasée peut se traiter comme une succession de réactions biphasées entre deux compositions

nominales x_1 et x_2 . Pour reproduire précisément l'évolution du potentiel de la demi-batterie au cours de la décharge (ou de la charge), le théoricien devra donc calculer l'énergie d'un grand nombre de phases de composition en lithium variable. Cela implique de reproduire correctement les transformations structurales et électroniques induites par l'insertion de lithium dans le matériau, à chaque pas de l'insertion électrochimique, et donc de déterminer la structure d'équilibre du matériau pour chacune des compositions x_1, x_2, \dots considérées. Pour cela, il utilise une procédure automatique de *relaxation structurale* qui consiste à minimiser l'énergie totale du système par rapport à la position des atomes et au volume (éventuellement la forme) de la maille pour chaque composition. De cette manière, le théoricien peut prédire la structure des phases de compositions intermédiaires qui sont souvent très difficiles à caractériser expérimentalement. Si cette procédure ne présente pas de difficulté particulière sur le plan méthodologique, elle peut s'avérer très coûteuse en temps de calcul lorsque l'unité de maille du système contient un grand nombre d'atomes ou lorsque les compositions et/ou distributions en lithium considérées nécessitent de travailler dans une approche dite de « super-maille ». Cette approche consiste à construire une super-maille correspondant à un nombre entier de cellules unitaires, dans le but de prédire la structure du matériau pour des compositions en lithium fractionnaires (ou incompatibles avec la stœchiométrie de la maille initiale) ou pour des distributions statistiques des Li dans les différents sites cationiques du réseau cristallin. Ces deux situations sont illustrées sur la figure 4 dans le cas hypothétique d'un oxyde de métal de transition MO (figure 4a) qui réagit avec le lithium via une réaction d'insertion monophasée pour former la phase cristalline $LiMO$ (figure 4b). La maille de cet oxyde étant constituée de deux unités

formulaires (M_2O_2), seule la composition intermédiaire $Li_{0,5}MO$ est accessible par le calcul par ajout d'un nombre entier de Li dans M_2O_2 . Le calcul de la composition $Li_{0,25}MO$ nécessitera donc de doubler l'unité de maille du système et de placer un seul Li dans la super-maille M_4O_4 (figure 4c). La prise en compte d'une distribution statistique du lithium sur deux sites cristallographiques différents (sites 1 et 2) nécessitera quant à elle de quadrupler la maille pour placer un atome de lithium sur chacun de ces deux sites dans la super-maille M_8O_8 (figure 4d).

D'une manière générale, les potentiels théoriques moyens calculés par cette méthode sont en excellent accord avec les potentiels mesurés expérimentalement. Ils sont néanmoins sujets à deux limitations méthodologiques principales : la première provient du fait que les calculs quantiques sont réalisés à température nulle ($T = 0$ K) et qu'ils négligent, de fait, les contributions entropiques (TS) à l'enthalpie libre (G). Fort heureusement, si l'entropie des phases $Li_{x_1}MO$ et $Li_{x_2}MO$ peut être importante – notamment lorsque les ions Li^+ sont désordonnés dans les deux structures –, l'entropie de réaction est généralement négligeable devant l'enthalpie de réaction. On

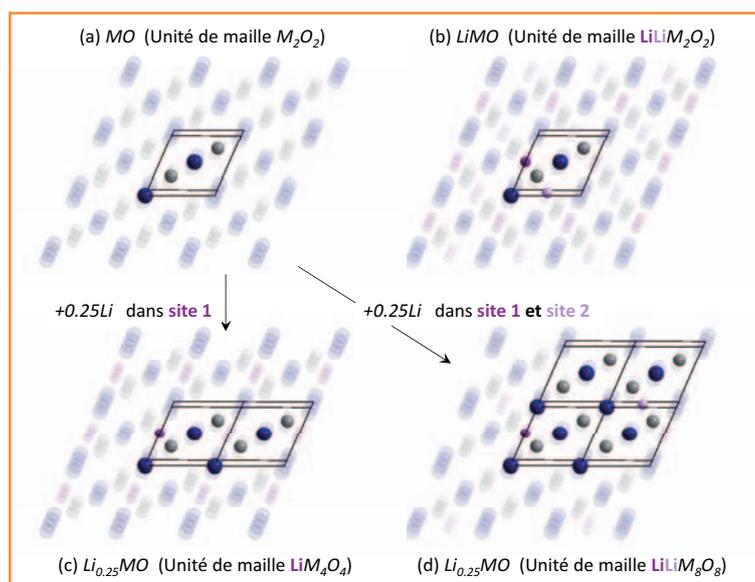


Figure 4 - Illustration de l'approche « super-maille » dans le cas où l'unité de maille du réseau initial MO (a) ou du réseau lithié LiMO (b) doit être doublée pour accéder au calcul de la composition Li_{0,25}MO (c) ou quadruplée pour prendre en compte une distribution statistique des Li sur les sites 1 et 2 pour la composition Li_{0,25}MO (d).

Pour plus de clarté, les atomes appartenant aux différentes mailles ou super-mailles sont volontairement plus visibles que les atomes du reste du cristal (images des atomes de la maille par symétrie de translation).

retiendra que les enthalpies de réaction sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol et de un à deux ordres de grandeur supérieures aux contributions entropiques. Ainsi, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(x)$ est largement dominée par l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(x)$ qui, dans le cas des phases condensées, s'obtient directement à partir du calcul des énergies de cohésion DFT de chacune des phases impliquées dans la réaction :

$$V(x) = -\frac{1}{(x_2 - x_1)F} \{ \Delta_r H(x) - T \Delta_r S(x) \} \approx -\frac{1}{(x_2 - x_1)F} \Delta_r H(x) \quad (2a)$$

avec

$$\Delta_r H(x) = H(\text{Li}_{x_2} \text{MO}) - H(\text{Li}_{x_1} \text{MO}) - (x_2 - x_1)H(\text{Li}) = \sum_i v_i H_i \quad (2b)$$

où v_i sont les coefficients stœchiométriques des différentes phases impliquées.

Lorsque l'entropie de réaction n'est plus négligeable (passage d'une phase Li_{x1}MO ordonnée à une phase Li_{x2}MO désordonnée par exemple), le théoricien peut faire appel à des modèles analytiques de la physique statistique [12] ou à des méthodes d'expansion de clusters [13] pour évaluer l'entropie de configuration et/ou de vibration de la phase désordonnée, et ajouter cette contribution à l'enthalpie de la réaction, à température finie.

La seconde limitation est liée au caractère non strictement variationnel de la méthode DFT qui oblige le théoricien à utiliser le même niveau d'approximation théorique (aussi appelé fonctionnelle)⁽⁷⁾ pour calculer des grandeurs thermodynamiques de réaction. Or, si la transformation de Li_{x1}MO en Li_{x2}MO implique des modifications structurales, électroniques ou magnétiques importantes dans le matériau, comme par exemple des ruptures de liaison ou un changement d'état électronique (isolant → conducteur) ou magnétique (paramagnétique → antiferromagnétique), cette condition est trop

restrictive et peut conduire à des erreurs importantes des grandeurs de réaction calculées. Pour pallier ce problème, il sera nécessaire de limiter les modifications induites dans le matériau par l'insertion de lithium en diminuant le pas d'insertion x entre deux compositions successives. De cette manière, le potentiel de la batterie pourra être calculé précisément à l'aide d'un formalisme pour la transformation Li_{x1}MO + xLi → Li_{x2}MO et à l'aide d'un autre formalisme pour la transformation suivante Li_{x2}MO + xLi → Li_{x3}MO, de façon à mieux prendre en compte les modifications chimiques et électroniques du matériau au cours de la réaction totale. Bien entendu, cette stratégie accroît considérablement le coût numérique des calculs.

Cas des réactions multiphasées

Sur le principe, les réactions multiphasées semblent bien plus simples à traiter que les réactions monophasées puisqu'elles n'impliquent qu'un nombre limité de phases dans l'électrode, chacune associée à une composition en lithium fixe (exception faite des réactions de déplacement qui allient insertion et conversion). Comme le montre la figure 3b, le potentiel de la batterie est maintenant invariant au cours de la réaction et se calcule donc très facilement grâce à l'équation (2b) où les compositions x_1 et x_2 correspondent aux bornes du domaine biphasé. Sur le plan numérique, le calcul de ce potentiel ne pose donc aucun problème *a priori* et conduit en général à d'excellents accords théorie/expérience [14]. Sur le plan méthodologique en revanche, il soulève bien des questions, dont certaines sont toujours en suspens. La première concerne les contraintes méthodologiques imposées par la non-variationalité stricte de la DFT. Ce problème, déjà évoqué pour les réactions monophasées, est illustré ici pour le cas plus criant des réactions de conversion. Prenons la réaction $\text{CoO} + 2\text{Li}^0 \rightleftharpoons \text{Co}^0 + \text{Li}_2\text{O}$ qui transforme, de manière réversible, l'oxyde de cobalt CoO (isolant antiferromagnétique fortement corrélé) en cobalt métallique Co⁰ (métal ferromagnétique) et en oxyde de lithium Li₂O (isolant diamagnétique). Alors que CoO est parfaitement décrit dans le formalisme DFT+U avec une valeur relativement élevée du paramètre U (U = 5 eV), les trois autres phases Li⁰, Co⁰ et Li₂O sont parfaitement décrites dans le formalisme DFT (U = 0 eV)⁽⁸⁾. Ainsi, dans ce cas précis, l'accord entre le potentiel théorique calculé et le potentiel expérimental mesuré est obtenu pour une valeur de U = 2,5 eV, c'est-à-dire une valeur qui ne décrit correctement aucune des différentes phases impliquées. Ce résultat n'est évidemment pas satisfaisant mais malheureusement insoluble, à moins d'utiliser des méthodes de calcul strictement variationnelles (non paramétrées), encore trop peu implémentées dans les codes de calculs périodiques.

Une seconde question soulevée par ces réactions multiphasées est l'impact de la taille des particules sur la valeur du potentiel électrochimique et sur la réactivité de l'électrode vis-à-vis du lithium. Il est en effet connu que les réactions de conversion interviennent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à une échelle où la réactivité des surfaces/interfaces créées au cours de la réaction domine la réactivité de l'électrode et donc le potentiel de la réaction. Cette notion se comprend aisément en considérant le nombre d'atomes de surface n_s contenus dans une particule sphérique de rayon r par rapport au nombre total d'atomes n_{tot} . Dans le cas d'une particule micrométrique (r très grand), le nombre d'atomes de surface ($n_s \propto 4\pi r^2$) est négligeable devant le nombre total

d'atomes ($n_{tot} \propto \frac{4}{3}\pi r^3$), de sorte que les propriétés électrochimiques de la particule sont principalement gouvernées par les propriétés du matériau massif (bulk). Dans le cas d'une particule nanométrique (r très petit), le rapport $\frac{n_s}{n_{tot}}$ tend progressivement vers 1, de sorte que les propriétés de surface ne peuvent plus être négligées. Dans ce cas, l'énergie de l'électrode (son potentiel chimique) ne dépendra plus uniquement de l'énergie des phases bulk, mais également de l'énergie et de l'aire des surfaces et interfaces créées :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i + \sum_i \sigma_i a_i + \sum_{i,j} \gamma_{i,j} A_{i,j} \quad (3)$$

où n_i est la composition de chaque phase i , μ_i leur potentiel chimique, σ_i et a_i l'énergie et l'aire de leurs surfaces, et $\gamma_{i,j}$ et $A_{i,j}$ l'énergie et l'aire des interfaces entre deux phases i et j . Ainsi, le calcul du potentiel de ce type de réactions multiphasées devient extrêmement complexe puisqu'il nécessite non seulement de calculer des grandeurs thermodynamiques de surfaces (σ_i) et d'interfaces ($\gamma_{i,j}$), mais aussi de prédire la morphologie exacte de l'électrode au cours de la réaction pour pouvoir estimer l'aire des différentes surfaces (a_i) et des différentes interfaces ($A_{i,j}$) créées au cours de la réaction.

Détailler les techniques de calcul utilisées pour accéder à ces grandeurs sort du contexte général de cet article. On notera cependant qu'elles existent et permettent d'apporter

des informations capitales sur les mécanismes de réactions. Elles sont basées sur une approche « super-réseau » qui, comme illustré sur la *figure 5*, permet de construire les surfaces d'un matériau ou les interfaces résultant de l'interaction de deux matériaux pour calculer leurs énergies respectives. Ainsi, lorsque l'ensemble des énergies de surface et d'interface sont calculées, on utilise une approche thermodynamique très simple pour prédire la morphologie de l'électrode. Cette méthode consiste à maximiser l'aire de contact des interfaces les plus stables et à minimiser l'aire de contact des interfaces les moins stables pour minimiser l'énergie totale de l'électrode. Appliquée au cas des matériaux de conversion, cette approche a permis de montrer que l'oxyde de lithium Li_2O « pousse » à la surface de CoO (interfaces $\text{Co}^0/\text{Li}_2\text{O}$ très stables) et n'est jamais en contact avec les particules de cobalt (interfaces $\text{Co}^0/\text{Li}_2\text{O}$ métastables). Ainsi, à partir de cette morphologie, un super-réseau multi-interfaces peut être construit pour prendre en compte explicitement l'ensemble des interfaces créées au cours de la réaction entre les trois phases de conversion (*figure 6*). L'énergie de ces super-réseaux peut alors être évaluée pour différents avancements de la réaction électrochimique en modifiant l'épaisseur relative des feuillets CoO , Li_2O et Co^0 dans l'unité de maille [15].

Ces approches commencent à être utilisées dans le domaine des batteries Li-ion et sont évidemment perfectibles. En particulier, elles négligent les interfaces électrode (solide)/ électrolyte (liquide) qui peuvent, dans certains cas, jouer un rôle prépondérant sur la réponse électrochimique du système.

L'introduction de l'électrolyte dans des calculs quantiques de type super-réseau est malheureusement prohibitive sur le plan numérique puisqu'elle nécessite d'utiliser des unités de mailles très grandes pour bien représenter la phase liquide de l'électrolyte (non périodique). Dans ce cadre, on préfère généralement utiliser des méthodes de dynamique moléculaire (classiques ou gros grains) pour représenter ces interfaces. La réactivité de ces interfaces électrode/électrolyte peut néanmoins être étudiée au niveau quantique au moyen de calculs de surfaces. Toutes les réactions élémentaires susceptibles d'intervenir à la surface de l'une ou l'autre des phases solides en interaction avec les molécules de l'électrolyte (cations Li^+ , anions PF_6^- ou molécules organiques du solvant) sont alors étudiées indépendamment les unes des autres. L'étude de ces réactions élémentaires permet de déterminer en quoi la modification chimique de la surface d'une particule – induite par exemple par l'adsorption de molécules de solvant sur la surface du matériau d'électrode – affecte sa réactivité vis-à-vis du lithium.

Grandeur cinétique de réaction : barrières de diffusion

Les informations que l'on peut extraire de calculs premiers principes ne sont pas uniquement de nature thermodynamique mais peuvent aussi nous renseigner sur la cinétique des réactions. Pour cela, le théoricien fait appel à des méthodes de recherche d'états de transition pour déterminer le chemin de plus basse énergie associé à un chemin réactionnel donné entre un état initial stable et un état final stable. Il accède ainsi à l'énergie d'activation associée à la

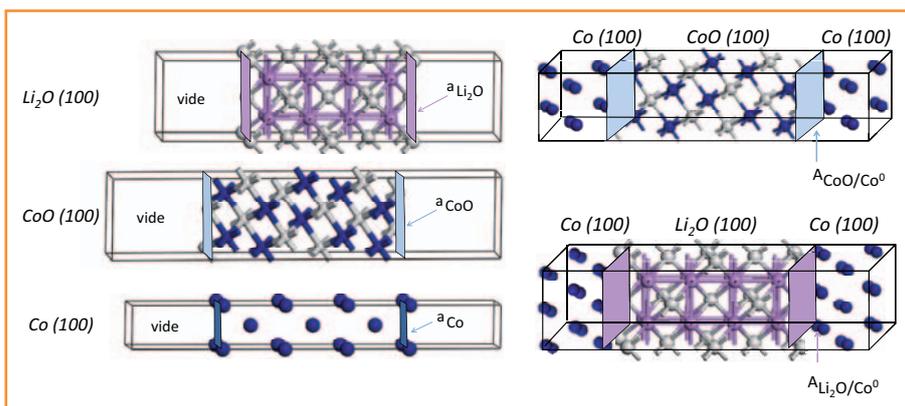


Figure 5 - Représentation des unités de maille construites pour calculer l'énergie des surfaces σ_i (gauche) et des interfaces $\gamma_{i,j}$ (droite). Les aires de ces surfaces/interfaces sont représentées par les parallélogrammes bleus et roses. Les indices de Miller (hkl) précisés entre parenthèses désignent l'orientation de la surface.

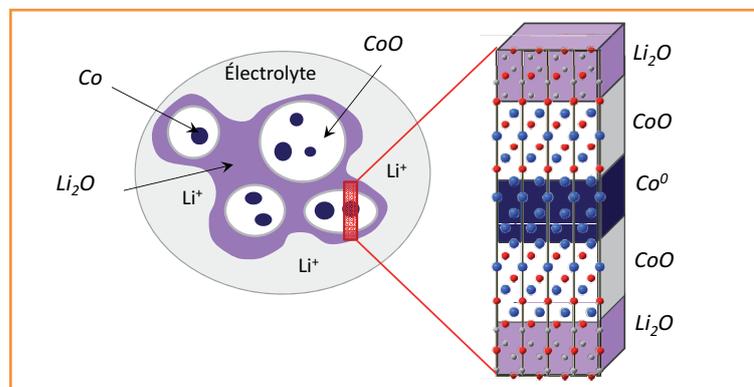


Figure 6 - Représentation schématique de la morphologie de l'électrode de conversion obtenue à partir des énergies relatives d'interfaces (gauche) et du super-réseau multi-interfaces déduit de cette morphologie pour calculer l'énergie totale de l'électrode.

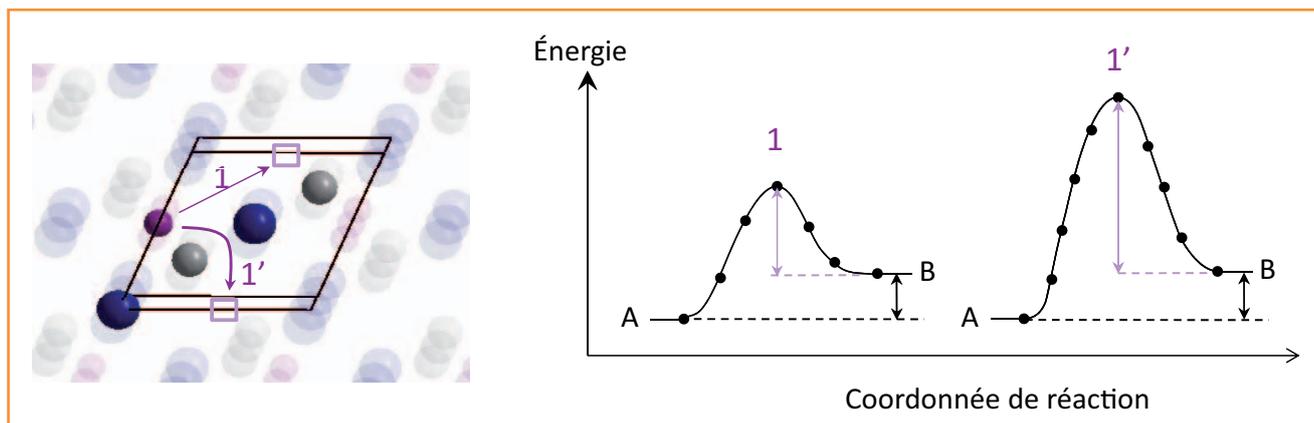


Figure 7 - Représentation de deux chemins de diffusion du Li dans le composé $\text{Li}_{0,5}\text{MO}$ (gauche) et de l'énergie d'activation (en rose) obtenue pour passer de l'état initial A à l'état final B. La phase B est ici considérée moins stable (plus haute en énergie) que l'énergie de la phase A d'une grandeur représentée par la double flèche noire.

diffusion/migration d'un atome, d'un ion ou d'une lacune dans un matériau. L'une des méthodes les plus utilisées dans le domaine des matériaux est la méthode dite de la bande élastique (NEB : « nudged elastic band ») [16], qui est utilisée pour calculer les barrières d'énergie associées à la diffusion des ions lithium dans la structure des matériaux hôte. Elle consiste à partir d'un état initial A, dans lequel le lithium occupe une position cristallographique stable, et d'aller par pas successifs à l'état final B, dans lequel le lithium occupe une autre position, équivalente ou non par symétrie à la position de la structure initiale. Toutes les structures générées le long de la coordonnée de réaction sont totalement relaxées pour prendre en compte le déplacement des atomes situés au voisinage de l'ion diffusant, et une force de rappel empêche le système de retomber dans l'état initial ou dans l'état final. Les énergies d'activation ainsi obtenues permettent de remonter aux coefficients de diffusion du lithium dans les matériaux et de déterminer la dimensionnalité de cette diffusion (figure 7).

Ces chemins de réactions peuvent être étudiés au niveau du matériau massif, mais aussi au niveau des surfaces et des interfaces. Ainsi, la migration des interfaces solides/solides des réactions multiphasées peut également, dans le principe, être étudiée par ces méthodes. On notera cependant que pour des raisons de coûts calculatoires, les méthodes de dynamique moléculaire classiques ou gros grains sont souvent préférées aux méthodes quantiques pour étudier la cinétique de ces réactions complexes.

Conclusion

Les exemples traités dans cet article illustrent comment il est possible de relier des grandeurs déterminées par un calcul atomique aux propriétés macroscopiques du système. Cette liste est loin d'être exhaustive. L'utilisation des calculs de type premiers principes ne se limite pas à l'étude des processus aux électrodes mais s'intéresse à tous les autres composants de la batterie (électrolyte ou additifs). L'intérêt de la modélisation est de pouvoir concevoir des matériaux prometteurs, prédire leur comportement électrochimique et l'influence de la mise en forme des électrodes et des électrolytes sur les performances de la batterie. Outre les calculs, les concepts de liaisons chimiques et d'orbitales moléculaires ou cristallines sont très utiles pour comprendre et interpréter la réactivité électrochimique des matériaux d'électrode. Ainsi, des améliorations basées principalement sur ces concepts ont déjà été proposées pour augmenter le potentiel ou la

capacité des électrodes, ou encore pour optimiser la réversibilité des processus électrochimiques. L'utilisation de ces concepts physico-chimiques est d'autant plus importante qu'elle participe au développement des modèles multi-échelles de demain. En effet, pour qu'un modèle multi-échelles prenne en compte toute la physico-chimie d'un système avec un nombre limité de paramètres, il est capital de déterminer au préalable les entités redox impliquées dans les mécanismes électrochimiques, ainsi que les grandeurs thermodynamiques et cinétiques pertinentes qui les caractérisent. En d'autres termes, le développement de ces modèles et l'avènement de nouvelles batteries plus performantes passeront nécessairement par un couplage subtil entre les connaissances fondamentales du théoricien en matière de réactivité physico-chimique, les calculs quantiques adaptés à la propriété recherchée, et évidemment le concours des expérimentateurs (chimistes et électrochimistes) pour synthétiser ces matériaux et les tester en conditions électrochimiques.

Notes et références

- (1) Si ces méthodes sont bien plus coûteuses en temps de calcul que les méthodes classiques, elles proposent une résolution variationnelle « quasi exacte » de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et sont donc *a priori* prédictives. Parmi elles, la méthode DFT et ses variantes DFT+U ou DFT/HF-hybrides sont les moins coûteuses en temps de calcul et donc très utilisées dans le domaine des matériaux.
- (2) Nous ne parlerons ici que de matériaux cristallins (périodiques).
- (3) www.energie-rs2e.com/fr
- (4) Dans le domaine des batteries au lithium, l'électrode de lithium métallique est utilisée comme référence. Toutefois, cette électrode n'est pas à proprement parler une électrode de référence (comme peut l'être l'électrode normale à hydrogène) puisque son potentiel varie lorsqu'elle est traversée par un courant. Cependant, pour un même électrolyte et un courant nul, le potentiel de l'électrode de lithium peut être considéré fixe. C'est en tout cas l'approximation utilisée généralement dans ce domaine.
- (5) Cette réaction globale de décharge correspond à la somme des deux demi-réactions redox intervenant à l'électrode positive $\text{Cat} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiCat}$ (réduction) et à l'électrode négative $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (oxydation).
- (6) Face à l'électrode de référence Li, la composition de l'électrode positive augmente en décharge (réduction) et diminue en charge (oxydation).
- (7) Dans le cadre de la *théorie de la fonctionnelle de la densité*, plusieurs fonctionnelles dites d'*échange-corrélation* ont été développées pour représenter la contribution à l'énergie totale de l'énergie de répulsion électron-électron. Si les fonctionnelles DFT de type LDA ou GGA sont généralement adaptées au traitement des matériaux dont la densité électronique est homogène ou délocalisée (cas des matériaux métalliques ou faiblement corrélés), les fonctionnelles de type DFT+U ou hybrides DFT/HF sont requises pour le traitement des matériaux dont les propriétés sont gouvernées par une forte répulsion électronique (matériaux magnétiques ou matériaux fortement corrélés en général).
- (8) La DFT conventionnelle est connue pour introduire une erreur dite de « *self-interaction* » dans le calcul de l'énergie de répulsion électron-électron (auto-interaction d'un électron avec lui-même). Cette erreur

augmente lorsque les électrons sont fortement corrélés entre eux (cas des oxydes de métal de transition 3d par exemple). Pour corriger partiellement cette erreur, le formalisme DFT+U introduit un terme effectif de répulsion coulombienne supplémentaire pour mieux décrire les électrons 3d et l'énergie des systèmes fortement corrélés. Cette méthode est très largement utilisée dans le domaine des matériaux.

[1] Simon P., Tarascon J.-M., Stockage électrochimique de l'énergie : l'apport des nanomatériaux, *L'Act. Chim.*, **2009**, 327-328, p. 87.

[2] Plett G.L., Extended Kalman iterating for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs. Part. 2: Modeling and identification, *J. Power Sources*, **2004**, 134, p. 262.

[3] Doyle M., Newman J., Modeling the performance of rechargeable lithium-based cells: design correlations for limiting cases, *J. Power Sources*, **1995**, 54, p. 46.

[4] Safari M., Delacourt C., Mathematical modeling of lithium iron phosphate electrode: Galvanostatic charge/discharge and path dependence, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, 158, p. A63.

[5] Franco A.A., Schott P., Jallut C., Maschke B., A multi-scale dynamic mechanistic model for transient analysis of PEFC, *Fuel Cells*, **2007**, 7, p. 99.

[6] Bazant M., Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, p. 1144.

[7] Franco A.A., Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges, *RSC Advances*, **2013**, 3, p. 13027.

[8] Jain A., Hautier G., Moore C.J., Ong S.P., Fischer C.C., Mueller T., Persson K.A., Ceder G., A high-throughput infrastructure for density functional theory calculations, *Comput. Mater. Sci.*, **2011**, 50, p. 2295.

[9] Oganov A.R., Glass C.W., Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, p. 244704.

[10] Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N., USPEX-Evolutionary crystal structure prediction, *Comput. Phys. Commun.*, **2006**, 175, p. 713.

[11] Saubanère M., www.energie-rs2e.com/fr/page/theorie.

[12] Filhol J.-S., Combelles C., Yazami R., Doublet M.-L., Phase diagrams for systems with low free energy variation: A coupled theory/experiments method applied to Li-graphite, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, p. 3982.

[13] Mueller T., Ceder G., Bayesian approach to cluster expansions, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, p. 024103.

[14] Zhou F., Cococcioni M., Marianetti C.A., Morgan D., Ceder G., First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, p. 235121.

[15] Dalverny A.-L., Filhol J.-S., Doublet M.-L., Interface electrochemistry in conversion reactions for Li-ion batteries, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, p. 10134.

[16] Henkelman G., Jóhannesson G., Jónsson H., Chap. "Methods for finding saddle points and minimum energy paths", *Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, S.D. Schwartz (ed.), Kluwer Academic Publishers, **2000**.



A.-L. Dalverny

Anne-Laure Dalverny

est professeur agrégé en chimie à l'Université Montpellier 2*, et co-responsable du parcours Physique-Chimie du Master MEEF.

Marie-Liesse Doublet

(auteur correspondant)

est directrice de recherche CNRS à l'Institut Charles



M.-L. Doublet

Gerhardt, Université Montpellier 2*, et responsable du groupe transverse Théorie du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E⁽³⁾).

* Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5.
Courriels : Anne-Laure.Dalverny@um2.fr ; Marie-Liesse.Doublet@um2.fr

Chimie et transports
Vers des transports décarbonés

Chimie et transports
Vers des transports décarbonés
M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)
272 p., 24 €
EDP Sciences/L'Actualité Chimique Livres/Fondation de la Maison de la Chimie, 2014

La voiture, les transports en commun et le transport aérien ont pris une telle place dans nos existences que les perspectives de crise ouvertes par la question de l'énergie sont causes de vives préoccupations chez les citoyens et les collectivités.

Des efforts de recherche importants sont consacrés pour trouver des réponses techniques aux transformations imposées par la raréfaction et le renchérissement de l'énergie et par la demande sociétale en matière de développement durable : nouveaux matériaux pour alléger les structures, mise au point de carburants plus efficaces et moins polluants, développement de batteries pour la propulsion électrique, etc., avec un rôle toujours central de la chimie.

Grâce à l'éclairage de professionnels de l'industrie ou de la recherche publique, le lecteur comprendra mieux la place des transports et de la chimie dans le monde de demain.

Le pneumatique et la chimie théorique

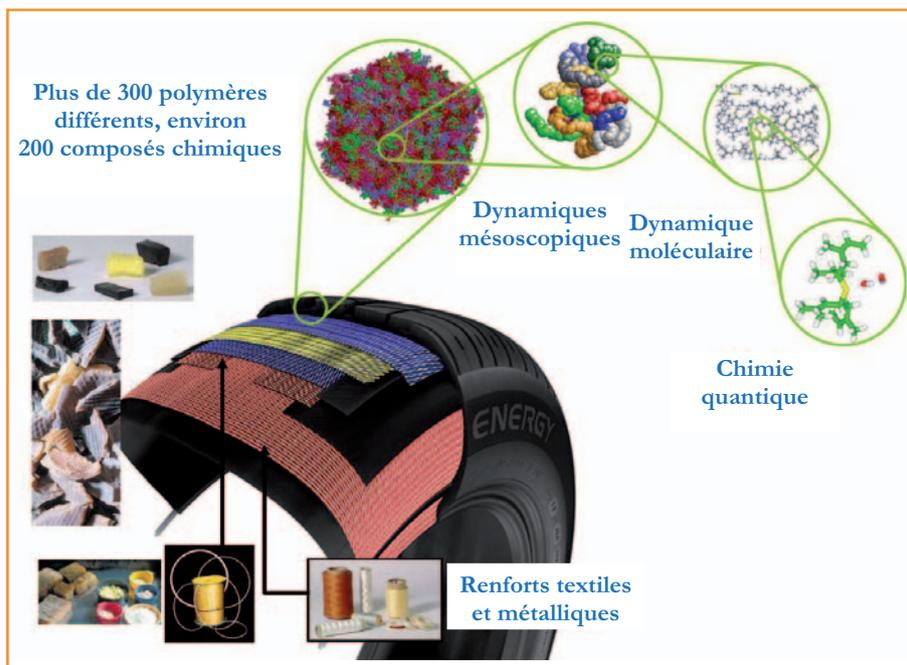
Marc Couty

Un pneu, c'est rond, c'est noir. Sous cet aspect uniforme se cache une structure composite de renforts textiles et métalliques associés par des matériaux élastomères fortement déformables, aux propriétés adaptées aux différents fonctionnements thermo-mécaniques des matériaux du pneu en usage. Ces matériaux élastomères sont eux-mêmes des composites à base de polymères, d'agents chimiques et de charges renforçantes formant une architecture sur des échelles allant du nanomètre au micron [1].

Afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans ces matériaux, de leur synthèse à leur usage, Michelin a complété l'approche expérimentale traditionnelle par l'utilisation des méthodes de la chimie théorique et a investi dans le développement de nouvelles méthodes de simulation avec un focus particulier sur les méthodes de changement d'échelles à la frontière entre chimie et physique.

Les méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de la chimie quantique ont été utilisées pour comprendre les mécanismes de polymérisation du butadiène et de l'isoprène et l'activité de catalyseurs organométalliques à base de néodyme vis-à-vis de la copolymérisation avec des oléfines. Autres domaines d'application des méthodes de réactivité chimique, les mécanismes d'oxydation et d'action de molécules anti-oxydantes, les mécanismes de réticulation des polymères et d'action des activateurs de vulcanisation, les mécanismes de greffage de polymères fonctionnels ou d'agents de couplage sur des surfaces de silice ou de noir de carbone ont fait l'objet de nombreux travaux en vue d'étendre le portefeuille de molécules et de fonctions disponibles à un coût moindre, des performances améliorées pour le consommateur et, en anticipation, des évolutions des normes et règlements en matière d'hygiène, sécurité et environnement.

La dynamique moléculaire des polymères, qui a fait des progrès considérables dans les dix dernières années, et l'étude de la relaxation segmentale et des relaxations des groupes latéraux dans des polymères, accessible sur des échelles de temps allant jusqu'à la dizaine de nanosecondes, permettent de prédire les propriétés mécaniques dans la zone de transition vitreuse dynamique à haute fréquence et haute température, domaine de fonctionnement du matériau au freinage sur sol mouillé. Dans le but de simuler la dynamique de polymères sur des échelles de temps (et d'espace) supérieures, des travaux sont en cours avec des partenaires académiques pour mettre en place des techniques dites « gros grain » telles que la DPD (« dissipative particle dynamics »). Le challenge du changement d'échelle consiste à extraire l'information pertinente de la dynamique atomistique réalisée



Le pneu : un produit multi-constituants... avec une physique multi-échelles.

sur la microstructure chimique du polymère d'intérêt tout en conservant les contraintes topologiques de non-croisement des chaînes propres aux polymères et en permettant d'introduire les surfaces des charges renforçantes.

Des méthodes de nivellement à des échelles supérieures permettant d'accéder aux propriétés rhéologiques des polymères et des nanocomposites sont aussi à l'étude, en particulier pour intégrer explicitement les enchevêtrements, les macrostructures branchées de polymères complexes, voire des interactions non covalentes supramoléculaires. Ces techniques, à la frontière entre chimie théorique, physique et sciences des matériaux, sont des approches nouvelles pour la compréhension et de formidables sources d'inspiration pour la génération des matériaux de demain.

[1] Couty M., Structure multiéchelles et propriétés des matériaux du pneu, *Reflets de la physique*, 2008, 12, p. 12 (www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2008/05/refdp_12.pdf).



Marc Couty

est ingénieur de recherche chez Michelin*.

* Groupe Performances et Mécanismes, Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, F-63040 Clermont-Ferrand. Courriel : marc.couty@fr.michelin.com

Les simulations numériques

Ouvrir une fenêtre sur le monde moléculaire pour mieux comprendre et agir sur les systèmes biologiques

Philippe Derreumaux et Richard Lavery

Résumé Les simulations moléculaires peuvent nous aider à comprendre comment les systèmes vivants fonctionnent. En simulant à l'échelle atomique, elles peuvent compléter l'expérience et fournir des données mécaniques, thermodynamiques et cinétiques. Ces systèmes sont néanmoins un défi numérique de par l'encombrement cellulaire, leurs dimensions, les échelles de temps à explorer et la précision requise des interactions (champ de forces). Tous ces aspects nécessitent des développements informatiques et algorithmiques. Cet article décrit les applications les plus excitantes rendues possibles grâce à ces progrès.

Mots-clés **Simulation moléculaire, systèmes biologiques, dynamique moléculaire atomique, échantillonnage, espace des conformations.**

Abstract **Molecular simulations: opening a window on the molecular world to better understand and act on biological systems**

Biological systems are complex, yet elegant, machines fine-tuned by evolution to properly fulfill a variety of tasks in the crowded cellular environment. Molecular simulations can contribute significantly to gain a better understanding of how living systems function, and how these functions can be perturbed by internal or external factors. By reaching down to the atomic scale in perfectly controllable systems, they can complement experiment and provide insight into the mechanistic aspects of molecular interactions, as well as quantitative thermodynamic and kinetic data. Biological systems are however very challenging due to the dense and complex mixtures of molecules and macromolecules they contain, the wide range of relevant time scales (from microseconds to days), and the fact that the majority of important processes depend on weak, non-covalent interactions that are only marginally stable at room temperature. These characteristics continue to drive progress in many aspects of molecular simulations. This article describes the most exciting applications that have become accessible thanks to progress in computer science, enhanced sampling tools and improved molecular representations.

Keywords **Molecular simulation, biological systems, atomic molecular dynamics, sampling tools, conformational spaces.**

Les systèmes biomoléculaires sont des machines élégantes et optimisées par l'évolution pour réaliser des tâches diverses dans un environnement cellulaire complexe. Les simulations moléculaires peuvent nous aider à comprendre comment les systèmes vivants fonctionnent et comment leurs fonctions peuvent être altérées par des facteurs internes et externes. En simulant à l'échelle atomique, elles peuvent compléter l'expérience et fournir des données mécaniques, thermodynamiques et cinétiques [1-2]. Ces systèmes sont néanmoins un défi numérique de par l'encombrement cellulaire [3], leurs dimensions, les échelles de temps à explorer et la précision requise des interactions (champ de forces). Nous allons voir ci-après les développements informatiques et algorithmiques qui rendent possibles des applications excitantes. Les fondements de la dynamique moléculaire atomique classique et de quelques variantes sont décrits dans l'article de R. Marquardt *et coll.* (p. 56).

Évolution des ordinateurs

Malgré les craintes suscitées par la fin de la loi de Moore pour les calculs scientifiques (une augmentation d'un ordre de grandeur en vitesse informatique tous les trois ans), de nouvelles architectures et de nouveaux développements

algorithmiques rendent possible l'étude de systèmes de plus grandes tailles sur des temps plus longs [4]. Deux développements sont particulièrement pertinents pour accélérer les simulations moléculaires de systèmes biologiques, en plus des GPU (« graphic processor unit ») employés pour les jeux sur ordinateur [5]. Premièrement, le calcul distribué, qui réalise simultanément plusieurs milliers de calculs indépendants sur des ordinateurs géographiquement distants, est approprié aux problèmes qui doivent être appliqués à de très grands nombres de systèmes moléculaires différents. Un exemple classique est l'arrimage moléculaire qui implique la recherche de nouvelles drogues ciblant des sites de fixation, ou encore les études des interactions protéine-protéine pour une meilleure compréhension des phénomènes cellulaires. Un développement récent facilite d'ailleurs le travail de l'utilisateur pour exploiter automatiquement le temps de calcul disponible sur des systèmes distincts et divers [6]. Deuxièmement, et très récemment, il a été possible de construire un ordinateur avec des processeurs spécifiquement conçus pour faire des dynamiques moléculaires classiques (DM). C'est le cas de l'ordinateur Anton (du nom de l'inventeur du microscope au XVII^e siècle, Anton van Leeuwenhoek) mis au point par l'équipe de D.E. Shaw [7]. Contrairement à la plupart des ordinateurs, Anton ne sait faire qu'une seule chose, de la DM, mais de manière très efficace,

presque cent fois plus vite que le meilleur superordinateur. Il a ainsi permis un réel saut dans l'échelle de temps accessible en réalisant les premières simulations de DM d'une milliseconde pour des protéines tout-atome en solvant explicite [8-10], une échelle de temps très importante d'un point de vue biologique. En élucidant au niveau atomique comment quinze protéines structurellement différentes de 10-80 acides aminés se replient dans leurs structures natives 3D, des chemins de repliement statistiquement significatifs ont été identifiés [9-10], mais une connaissance complète du processus de repliement requiert néanmoins des méthodes d'analyse sophistiquées [11]. Anton a aussi permis de caractériser la structure et la fonction du complexe irréversible agoniste adrénocéphale $\beta 2$ [8] et d'identifier le rôle des mutations oncogènes pour neutraliser le désordre intrinsèque du récepteur de facteur de croissance épidermique kinase, offrant ainsi pour la première fois une vue atomique des premiers événements lors du développement d'une variété de cancers [12].

Échantillonnage de l'espace des conformations

Les macromolécules biologiques contiennent en général des milliers d'atomes, parfois des dizaines ou des centaines de milliers (environ 100 000 atomes sont nécessaires pour construire un ribosome). Même les petites molécules doivent être modélisées dans un environnement aqueux et, si les molécules d'eau sont représentées au niveau atomique, ceci ajoute de nouvelles dizaines de milliers d'atomes. Les biomacromolécules sont également flexibles et le siège de grands changements conformationnels à la fois individuellement (comme dans le cas du repliement d'une protéine) et collectivement (comme lors de l'assemblage macromoléculaire, la reconnaissance ou l'agrégation). Ces systèmes constituent par conséquent des défis si nous souhaitons explorer entièrement l'espace conformationnel, le nombre de minima locaux augmentant exponentiellement avec le nombre de particules. Deux classes de méthodes ont déjà été décrites dans l'article de Marquardt *et coll.* (voir p. 56). Réaliser des simulations en parallèle à des températures différentes avec des échanges réguliers (échange de répliques) permet par exemple d'étudier le pliage de peptides [13] et la formation de complexes transitoires lors d'association protéine-protéine [14]. Des méthodes d'échantillonnage améliorées et spécialisées, comme la technique parapluie ou la métadynamique [15-16], peuvent être utilisées pour obtenir des différences d'énergie libre directement comparables à l'expérience, fournissant ainsi par exemple des informations sur le mécanisme moléculaire d'intercalation d'une drogue dans l'ADN [17-18] (figure 1). Ces méthodes peuvent profiter de tâches parallèles multiples, par exemple la métadynamique par échange de biais [16], et ainsi exploiter un nombre important de processeurs sur des superordinateurs.

D'autres méthodes méritent d'être mentionnées car elles sont utilisables pour des représentations atomiques et simplifiées. La première est l'analyse des modes normaux qui calcule les modes vibrationnels de plus basses fréquences ressemblant souvent aux changements conformationnels observés expérimentalement entre les formes libres et complexées des protéines [19]. Ces mouvements collectifs, étant essentiellement invariables aux détails de la fonction d'énergie et donc obtenus en utilisant des représentations élémentaires, ouvrent la porte à l'étude de très grands systèmes, comme le ribosome [20]. Une autre

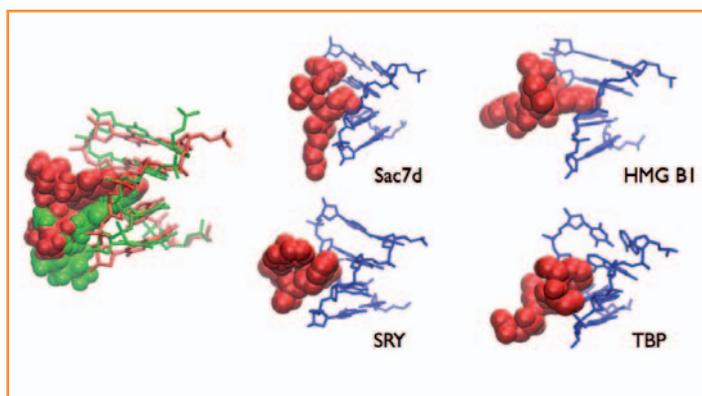


Figure 1 - Simulations tout-atome du chemin d'intercalation de la daunomycine (agent anticancéreux) dans l'ADN. L'obtention de la surface d'énergie libre montre un état métastable avec une intercalation partielle qui ressemble aux interactions protéine-ADN observées au sein des complexes avec divers facteurs de transcription [18].

technique, qui évite l'intégration de l'équation de Newton, est la dynamique moléculaire discrète (DMD). C'est une méthode de simulation guidée par les collisions en utilisant une fonction d'énergie potentielle discrète, qui réduit sensiblement le nombre de calculs par rapport à la MD traditionnelle, le calcul des forces et des accélérations n'étant pas nécessaire. La DMD a été récemment appliquée avec succès pour replier *ab initio* une protéine de cent résidus [21].

Une technique générique importante dans le domaine de la prédiction de la structure des protéines est basée sur le concept d'assemblage de fragments. Le programme état de l'art, Rosetta, commence l'exploration avec des modèles gros grains (CG) et utilise des bibliothèques de fragments de longueurs de trois et neuf acides aminés comme des ensembles de mouvements pour des simulations Monte Carlo. Rosetta choisit alors quelques modèles pour un raffinement tout-atome [22]. Pep-fold2, qui est basé sur un alphabet structural (SA) de 27 lettres décrivant n'importe quelle structure 3D comme une série de fragments chevauchants de quatre acides aminés, exécute un assemblage progressif des prototypes associés aux lettres SA prédites par SVM (« support vector machine ») en utilisant un algorithme glouton [23]. Avec un banc d'essai de 56 peptides structurellement divers de 25-52 acides aminés, Pep-fold2 et Rosetta ont des résultats similaires pour les peptides β et α/β , mais Pep-fold2 a un meilleur pouvoir prédictif pour les peptides α . Il y a également un intérêt indéniable à combiner les deux approches, ouvrant ainsi la porte à des expériences *in silico* de grande échelle sur des peptides naturels ou *de novo* [24]. L'analyse des résultats CASP9, c'est-à-dire de la 9^e compétition mondiale sur l'évaluation critique des techniques informatiques pour la prédiction de structures de protéines, montre cependant un progrès modeste dans la qualité des modèles de grandes protéines présentant de faibles pourcentages d'identité de séquence avec des structures connues [25].

Un autre cas spécial d'échantillonnage implique l'arrimage, à savoir la découverte de la meilleure orientation d'une petite molécule (comme une drogue) ou d'une macromolécule au sein d'un récepteur macromoléculaire [26]. De nombreuses méthodes rapides ont été développées pour traiter ce problème, basées soit sur la transformée de Fourier qui accélère les recherches translationnelles et rotationnelles, ou sur l'identification de sites d'interaction à

partir de groupes fonctionnels individuels qui peuvent être ensuite reliés ensemble. Le défi majeur dans ce domaine reste aujourd'hui le traitement de la flexibilité des partenaires [27]. Récemment, un total de 64 groupes et douze serveurs Web ont soumis des prédictions pour onze complexes de protéines. Leurs performances ont été analysées lors de l'évaluation critique de prédiction d'interactions (CAPRI) en 2009. Cette évaluation a révélé que huit groupes ont produit des modèles avec des précisions hautes et moyennes pour six cibles présentant des changements conformationnels moyens (1,5 Å RMSD) lors de l'interaction, mais l'exploration des réarrangements importants des boucles et du squelette ainsi que l'amélioration des critères pour choisir des solutions prometteuses restent problématiques [28].

Finalement, les recherches conformationnelles peuvent être guidées par des données expérimentales. C'est désormais une procédure standard pour déterminer les structures à partir de données de la RMN [29] ou de la cristallographie, mais de nouvelles approches permettent maintenant d'inclure une vaste gamme de données basses résolutions (cross-linking, co-précipitation, tomographie électronique, etc.) lors de la construction de grands assemblages comme le complexe de pore nucléaire, contenant plus de 450 protéines [30-31].

Représentations moléculaires

Même avec des techniques améliorées d'exploration du paysage énergétique, la simulation atomistique d'une protéine converge très lentement vers l'équilibre et la répétition de telles simulations à une échelle génomique est actuellement hors de portée. De surcroît, comme de nombreux phénomènes biologiques tels que la formation des plaques amyloïdes, des vésicules et l'assemblage de protéines binaires ou multi-composantes ou protéine/ADN impliquent trop de degrés de liberté, les scientifiques développent et améliorent des modèles gros grains (CG) pour des systèmes divers (lipides et tensioactifs, protéines membranaires et solubles, molécules d'ARN et d'ADN...). L'idée de base est de remplacer les groupes d'atomes par des pseudo-atomes ou perles, réduisant ainsi le nombre de particules à traiter et le nombre associé de degrés de liberté. Ce « coarse-graining » accélère l'exploration des conformations, puisque des particules plus grandes peuvent se déplacer l'une devant l'autre plus facilement que des atomes. Le coarse-graining permet ainsi l'étude de plus grands systèmes pour des temps plus longs, mais pose le problème de l'obtention de potentiels d'interactions appropriés qui maintiennent autant que possible la physique du système tout-atome.

Malgré la perte de quelques détails atomiques des chaînes latérales ou de la chaîne principale des acides aminés ou de la base/sucre/squelette des acides nucléiques, les modèles CG ont prouvé leur utilité dans la description de processus très lents, comblant ainsi le fossé entre les échelles atomique et mésoscopique. Au cours des dernières décennies, ces modèles qui éliminent les degrés de liberté non essentiels ont contribué au déchiffrement partiel des principes physiques de la fonction – repliement, dynamique, mécanique et association de protéines – sur des dimensions et échelles de temps variables, pour un coût informatique relativement bas [32].

Dans le contexte de protéines, divers niveaux de granularité ont été développés s'étendant d'une à six perles par résidu. En plus de ce niveau de simplification, il existe différentes approches pour dériver le potentiel et, plus

particulièrement, les interactions non liantes. La première, utilisée par le modèle MARTINI, est thermodynamique en caractère et consiste à affiner et prédire des énergies libres telles que les coefficients de partage eau/huile d'analogues de chaîne latérale d'acide aminé [33]. La deuxième approche, plus structurale, récupère des potentiels physiques à partir des distributions de distances et angles (valence, torsion) au sein de structures statiques ou dynamiques. Le nouveau modèle CG protéique, PaLaCe, est intéressant pour explorer la dynamique et la mécanique de protéines ; il évite toute contrainte impliquant des structures secondaires et utilise l'inversion Boltzmann itérative pour l'optimisation des paramètres [34]. Le champ de forces gros grains OPEP est intéressant pour étudier le pliage ou l'agrégation de peptides non amyloïdes et amyloïdes [35].

Un autre problème implique le nombre optimal de sites gros grains pour les différents composants de grandes biomolécules. Récemment, un cadre théorique a été appliqué à la jonction du filament d'actine Arp2/3 et au ribosome chez *E. coli*, les deux systèmes comprenant 100 000 atomes [36]. Finalement, passer en vol entre le tout-atome et le gros grains pour les biomolécules ainsi que le solvant est aussi un défi important aujourd'hui pour améliorer encore les simulations de processus lents comme le pliage, l'agrégation et l'assemblage.

Cibles critiques pour la santé

Une meilleure compréhension de la reconnaissance moléculaire alimenterait l'industrie pharmaceutique en identifiant de nouvelles drogues capables de bloquer ou stimuler l'action de protéines seules, ou en identifiant des molécules capables de modifier des interactions protéine-protéine ou protéine-DNA/RNA [37-38].

Savoir comment sont associées les biomolécules est aussi critique pour la compréhension de la fonction des « machines » multi-macromoléculaires, qui sont au cœur de la fonction cellulaire [39-40]. Comprendre comment des molécules et des assemblages peuvent devenir nuisibles et conduire à des problèmes de santé majeurs comme les maladies neurodégénératives, et en particulier la maladie d'Alzheimer, qui défie notre société aujourd'hui [41-42], est également fondamental. Un fait marquant de la maladie d'Alzheimer est la formation dans le cerveau de plaques amyloïdes qui résultent de l'agrégation du peptide A β de longueurs variables entre 26 à 42 résidus. Le problème est que tous les oligomères transitoires de petites et grandes masses moléculaires contribuent à la toxicité et que tous les outils de la biologie structurale ont échoué pour nous procurer des structures 3D de ces oligomères seuls ou interagissant avec des molécules thérapeutiques. Ceci nous empêche de concevoir des anticorps efficaces pour stimuler le système immunitaire ou des vaccins pour arrêter la toxicité A β sans produire d'effets secondaires (figure 2). Dans ce contexte, il est clair que les simulations gros grains peuvent jouer un rôle central en proposant des structures pour le criblage haut débit de nouveaux inhibiteurs [42].

Conclusions

Cet article fait le point sur l'évolution des simulations pour une meilleure compréhension des systèmes biologiques au niveau moléculaire. Des progrès ont été réalisés sur la taille des systèmes, l'échelle de temps accessible et l'exploration de l'espace des conformations. Ce dernier aspect est

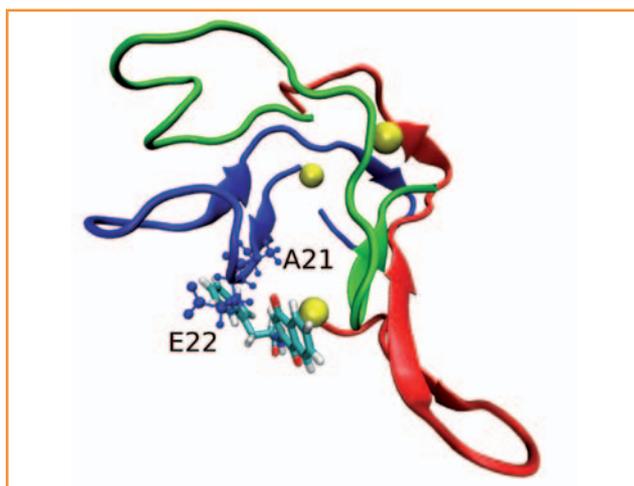


Figure 2 - Site de fixation prédit de la drogue Nqtrp sur la conformation S1 du trimère A β 17-42 [42].

Les trois chaînes d'A β sont représentées par des rubans, les billes jaunes localisent les acides aminés 17, et la drogue est en tout-atome.

particulièrement crucial étant donné que nombre d'importantes applications biologiques impliquent la prédiction de la structure. Dans le cas de macromolécules uniques, ceci inclut le repliement des protéines, et plus récemment, des ARN [43]. Dans ces deux domaines, des prédictions fructueuses sur la base de la séquence primaire (la chaîne d'acides aminés ou de nucléotides) aboutiraient à un progrès qualitatif dans la conception de nouvelles biomolécules à des fins spécifiques, par exemple de nouvelles thérapies moléculaires, de nouveaux outils pour la biologie moléculaire, et des processus nouveaux et plus propres pour la synthèse chimique, le traitement des déchets, etc. Des bénéfices similaires pourraient être retirés de notre capacité à prévoir la structure et la dynamique des complexes macromoléculaires qui conditionnent les réseaux de communication cellulaire et qui constituent des « machines » moléculaires à la fois complexes et ubiquitaires.

Références

- [1] Karplus M., Kuriyan J., Molecular dynamics and protein function, *Proc Natl Acad. Sci USA*, **2005**, *102*, p. 6679.
- [2] Lee E.H., Hsin J., Sotomayor M., Comellas G., Schulten K., Discovery through the computational microscope, *Structure*, **2009**, *17*, p. 1295.
- [3] Beck M., Topf M., Frazier Z., Tjong H., Xu M., Zhang S., Alber F., Exploring the spatial and temporal organization of a cell's proteome, *J. Struct. Biol.*, **2011**, *173*, p. 483.
- [4] Klepeis J.L., Lindorff-Larsen K., Dror R.O., Shaw D.E., Long-timescale molecular dynamics simulations of protein structure and function, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2009**, *19*, p. 120 ; Larsson P., Hess B., Lindahl E., Algorithm improvements for molecular dynamics simulations, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, **2011**, *1*, p. 93.
- [5] Goetz A.W., Williamson M.J., Xu D., Poole D., Le Grand S., Walker R.C., Routine microsecond molecular dynamics simulations with AMBER on GPUs. Part I: Generalized born, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, p. 1542.
- [6] Pronk S., Larsson P., Pouya I., Bowman G.R., Haque I.S., Beauchamp K., Hess B., Pande V.S., Kasson P.M., Lindahl E., Copernicus: a new paradigm for parallel adaptive molecular dynamics, *Int. conf. for high perf. computing, networking, storage and analysis* **2011**, www.copernicus-computing.org.
- [7] Shaw D.E., Deneroff M.M., Dror R.O., Kuskin J.S., Larson R.H., Salmon J.K., Young C., Batsou B., Bowers K.J., Chao J.C., Anton, a special-purpose machine for molecular dynamics simulation, *Communications of the ACM*, **2008**, *51*, p. 91.
- [8] Rosenbaum D.M. et al., Structure and function of an irreversible agonist- $\beta(2)$ adrenoceptor complex, *Nature*, **2011**, *469*, p. 236.
- [9] Shaw D.E. et al., Atomic-level characterization of the structural dynamics of proteins, *Science*, **2010**, *330*, p. 341.
- [10] Lindorff-Larsen K., Piana S., Dror R.O., Shaw D.E., How fast-folding proteins fold, *Science*, **2011**, *334*, p. 517.
- [11] Lane T.J., Bowman G.R., Beauchamp K., Voelz V.A., Pande V.S., 2011, Markov state model reveals folding and functional dynamics in ultra-long MD trajectories, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 18413.
- [12] Shan Y., Eastwood M.P., Zhang X., Kim E.T., Arkhipov A., Dror R.O., Jumper J.F., Kuriyan J., Shaw D.E., Oncogenic mutations counteract intrinsic disorder in the EGFR kinase and promote receptor dimerization, *Cell*, **2012**, *149*, p. 860.
- [13] Sugita Y., Okamoto Y., Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, p. 141.
- [14] Kim Y.C., Tang C., Clore G.M., Hummer G., Replica exchange simulations of transient encounter complexes in protein-protein association, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, p. 12855.

- [15] Kästner J., Thiel W., Bridging the gap between thermodynamic integration and umbrella sampling provides a novel analysis method: "Umbrella integration", *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, p. 144104.
- [16] Barducci A., Bonomi M., Parrinello M., Metadynamics, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, **2011**, *1*, p. 826.
- [17] Mukherjee A., Lavery R., Bagchi B., Hynes J.T., On the molecular mechanism of drug intercalation into DNA: a simulation study of the intercalation pathway, free energy, and DNA structural changes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 9747.
- [18] Wilhelm M., Mukherjee A., Bouvier B., Zakrzewska K., Hynes J.T., Lavery R., Multistep drug intercalation: molecular dynamics and free energy studies of the binding of daunomycin to DNA, **2012**, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2012**, *135*, p. 8588.
- [19] Dobbins S.E., Lesk V.I., Sternberg M.J., Insights into protein flexibility: the relationship between normal modes and conformational change upon protein-protein docking, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, p. 10390.
- [20] Tama F., Valle M., Frank J., Brooks III C.L., Dynamic reorganization of the functionally active ribosome explored by normal mode analysis and cryo-electron microscopy, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, p. 9319.
- [21] Shirvanyants D., Ding F., Tsao D., Ramachandran S., Dokholyan N.V., Discrete molecular dynamics: an efficient and versatile simulation method for fine protein characterization, **2012**, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, p. 8375.
- [22] Simons K.T., Kooperberg C., Huang E., Baker D., Assembly of protein tertiary structures from fragments with similar local sequences using simulated annealing and Bayesian scoring functions, *J. Mol. Biol.*, **1997**, *268*, p. 209.
- [23] Thevenet P., Shen Y., Maupetit J., Guyon F., Derreumaux P., Tuffery P., PEP-FOLD: an updated de novo structure prediction server for both linear and disulfide bonded cyclic peptides, *Nucleic Acids Res.*, **2012**, *40*, p. W288.
- [24] Thevenet P., Shen Y., Maupetit J., Guyon F., Padilla A., Derreumaux P., Tuffery P., Delivering the native structures of peptides from computer simulations and predicted NMR proton chemical shifts, *J. Peptide Sci.*, **2012**, *18*, p. S38.
- [25] Kryshchuk A., Fidelis K., Moulit J., CASP9 results compared to those of previous CASP experiments, *Proteins*, **2011**, *79*, p. 196.
- [26] Jorgensen W.L., Efficient drug lead discovery and optimization, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, p. 724.
- [27] Zacharias M., Accounting for conformational changes during protein-protein docking, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2010**, *20*, p. 180.
- [28] Janin J., Protein-protein docking tested in blind predictions: the CAPRI experiment, *Mol. Biosyst.*, **2010**, *6*, p. 2351.
- [29] N° spécial « Danses avec les spins, la RMN en chimie », *L'Act. Chim.*, **2012**, 364-365.
- [30] Alber F. et al., Determining the architectures of macromolecular assemblies, *Nature*, **2007**, *450*, p. 683.
- [31] Alber F. et al., The molecular architecture of the nuclear pore complex, *Nature*, **2007**, *450*, p. 695.
- [32] Tozzini V., Coarse-grained models for proteins, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2005**, *15*, p. 144.
- [33] Marrink S.J., Risselada H.J., Yefimov S., Tieleman D.P., de Vries A.H., The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, p. 7812.
- [34] Pasi M., Lavery R., Ceres N., Palace: a coarse-grain protein models for studying mechanical properties, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, p. 785.
- [35] Chebaro Y., Pasquali S., Derreumaux P., The coarse-grained OPEP force field for non-amyloid and amyloid proteins, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, p. 8741.
- [36] Saunders M.G., Voth, G.A., Coarse-graining of multiprotein assemblies, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2012**, *22*, p. 144.
- [37] Betzi S., Guerlesquin F., Morelli X., Protein-protein interaction inhibition (2P2i): fewer and fewer undruggable targets, *Comb. Chem. High Throughput Screen*, **2009**, *12*, p. 968.
- [38] Morelli X., Bourgeas R., Roche P., Chemical and structural lessons from recent successes in protein-protein interaction inhibition (2P2i), *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2011**, *15*, p. 475.
- [39] Alber F., Förster F., Korin D., Topf M., Sali A., Integrating diverse data for structure determination of macromolecular assemblies, *Annu. Rev. Biochem.*, **2008**, *77*, p. 443.
- [40] Kleinekathöfer U., Israelewitz B., Dittich M., Schulten K., Domain motion of individual F1-ATPase β -subunits during unbiased molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, p. 7267.
- [41] Chiti F., Dobson C.M., Protein misfolding, functional amyloid, and human disease, *Annu. Rev. Biochem.*, **2006**, *75*, p. 333.
- [42] Chebaro Y., Jiang P., Zhang T., Mu Y., Nguyen P.H., Mousseau N., Derreumaux P., Structures of A β 17-42 trimers in isolation and with small-molecule drugs using a hierarchical procedure, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, p. 8412.
- [43] Westhof E., Masquida B., Jossinet F., Predicting and modeling RNA architecture, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, **2010**, *6*, p. e100809.



P. Derreumaux

Philippe Derreumaux (auteur correspondant)

est professeur à l'Université Denis Diderot, Sorbonne Paris Cité, directeur de l'UPR 9080 CNRS¹, et membre senior de l'Institut Universitaire de France².

Richard Lavery



R. Lavery

est directeur de recherche de classe exceptionnelle, responsable du groupe « Bioinformatique : structures et interactions » (BISI), BMSSI (Bases moléculaires et structurales des systèmes infectieux), Université Lyon 1³.

¹ Laboratoire de Biochimie Théorique, UPR 9080 CNRS, Université Denis Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Biologie Physico-Chimique, 13 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.

Courriel : philippe.derreumaux@ibcp.fr

² Institut Universitaire de France, 103 bd Saint-Michel, F-75005 Paris.

³ BMSSI, UMR 5086 CNRS/Université Lyon 1, IBCP, 7 passage du Vercors, F-69367 Lyon.

Courriel : richard.lavery@ibcp.fr

Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres

III - La Société de Chimie Industrielle face au problème de l'alcool

Camille Molles

Résumé	Employer l'alcool comme carburant devint dans l'entre-deux-guerres un enjeu majeur en France pour la gestion des crises viticoles. Autour de cette idée, un vaste réseau d'acteurs se constitua et mena une intense activité de recherche. À travers <i>Chimie et Industrie</i> , l'organe de la Société de Chimie Industrielle, cet article précise le rôle joué par la chimie industrielle dans la construction d'un carburant alternatif.
Mots-clés	Entre-deux-guerres, carburant, alcool, viticulture, pétrole, énergie.
Abstract	The French Society of industrial chemistry facing an alcohol problem Find a way to use industrial alcohol as a fuel in order to prevent wine crisis became a prominent matter of interest throughout the inter-wars period in France. Around this idea, a large network of actors showed up creating a dynamic field of research. Using papers written in <i>Chimie et Industrie</i> , official organ of the French Society of industrial chemistry, this article defines the role played by industrial chemistry in the construction of an alternative fuel.
Keywords	Inter-wars period, fuels, alcohol, viticulture, oil, energy.

Si de nombreux groupes d'acteurs s'intéressèrent à la place de l'alcool dans la société – pensons à la médecine sociale, à la prévention routière ou encore à la littérature –, ils se bornèrent bien souvent à ne voir en lui qu'un de ses dérivés : la boisson [1]. Notre étude portera sur un point bien moins renseigné : l'emploi industriel de l'alcool, et plus précisément son utilisation comme carburant. Autour de ce débouché original, dont les racines s'enfoncent jusqu'au XIX^e siècle, s'organisèrent des personnalités, des secteurs économiques ou des procédés techniques divers qui trouvaient dans l'alcool un vecteur de transformation. Ce produit joue pour nous le rôle d'un objet hybride tel que le définissait Bruno Latour et, pour en mener une étude plus complète qui sera développée dans notre travail de thèse, il convenait d'observer le rôle des différents protagonistes impliqués dans le réseau constitué autour de l'alcool-carburant [2]. C'est afin de cerner les acteurs intéressés dans les carburants que nous avons consulté la revue *Chimie et Industrie*.

Dès le début de notre travail sur les premiers numéros de cette revue créée en 1917, sur laquelle nous donnerons quelques éléments par la suite, la forte présence de la question des carburants s'est imposée. Dans les dix premières années de publication du mensuel, 228 articles concernent les carburants de remplacement, et plus de 50 portent directement sur l'alcool. Pour essayer de comprendre cet intérêt, nous avons souhaité retourner au texte. Nous le verrons par la suite, un article de chimie industrielle peut être riche de discours et de positionnements politiques. Nous tâcherons donc d'observer comment les contributeurs cherchent à se situer par rapport aux questionnements sociopolitiques que transportent les objets qu'ils étudient. Mais sans aller plus avant,

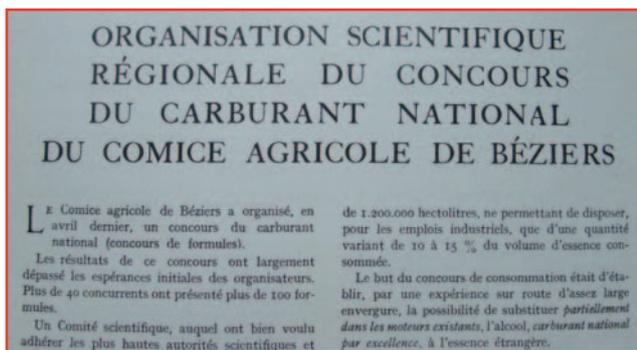
voici quelques éléments pour recontextualiser les recherches sur les carburants alternatifs dans ce début de l'entre-deux-guerres.

Le contexte

Nous emploierons le terme d'« alcool » dans l'acception qu'en avaient nos acteurs au cours de l'entre-deux-guerres ; c'est-à-dire que cette appellation recouvre aussi bien l'éthanol déshydraté ou pas, dénaturé ou non, parfois coloré, et pouvant constituer un mélange binaire ou ternaire avec des dérivés de pétrole ou du benzol. L'expression embrasse dans nos sources des produits très divers que seul le contexte permet de déterminer.

Avec les fortes révoltes vigneronnes de 1907, l'idée s'était popularisée de mettre au point un carburant contenant de l'alcool afin de lutter contre la surproduction chronique et pour absorber les excédents importants de sucre de betterave [3]. Le projet fit long feu mais l'idée resurgit au lendemain de la Grande Guerre lorsque la viticulture méridionale dut faire face à une nouvelle crise. C'est ainsi qu'en mars 1922 à Béziers, se déroula un « concours du Carburant National » pour tenter de trouver un accord entre producteurs d'alcools et mettre au point une formule acceptable de mélange binaire ou ternaire d'éthanol et d'hydrocarbures. Cette action concertée des viticulteurs et des betteraviers trouva sa traduction dans la « loi sur le Carburant National » du 28 février 1923, qui imposa la commercialisation d'un « carburant poids-lourd » contenant un pourcentage d'alcool.

Les limites du réseau des acteurs impliqués dans cette décision sont difficiles à dessiner. Tout d'abord, notons la



Source : Congrès des combustibles liquides, 1922 (Ch. & I., 1923, n° spécial, p. 805), DR.

présence du Ministère des Finances qui, depuis l'année 1916 où un monopole sur l'alcool industriel avait été institué, était tenu d'acheter tout le contingent d'alcool dénaturé disponible sur le marché. Les débouchés étant alors faibles pour ce produit, ce régime monopolistique grevait une partie du budget de l'État qui trouva dans le carburant une solution à ce problème. Les pétroliers furent également impliqués et durent mettre leurs réseaux de distribution à contribution pour la vente de ce nouveau carburant, tout en payant une taxe de péréquation afin d'aider ce dernier à lutter sur le plan tarifaire. Citons encore l'implication de chimistes, tels Georges Baume et Daniel Berthelot, qui participèrent au Comité scientifique mandaté pour mettre au point une formulation du mélange [4].



Daniel Berthelot (fils de Marcellin Berthelot) au Congrès des combustibles liquides, 1922.

Source : Congrès des combustibles liquides, 1922 (Ch. & I., 1923, n° spécial, p. 12), DR.

Autre élément de contexte important : le nouveau statut stratégique pris par les carburants dans une France qui sortait de la Grande Guerre. Le 15 mars 1918, le pays s'était retrouvé plongé dans une situation critique car les pétroliers détournèrent leurs navires vers les marchés asiatiques pour éviter les risques liés à la guerre sous-marine menée par l'Allemagne. Les stocks de combustibles liquides s'épuisèrent rapidement et la pénurie menaça même à court terme les réserves de sécurité destinées à l'état-major. Clemenceau se vit contraint de télégraphier à Wilson l'injonction de détourner des pétroliers vers la France si ce dernier souhaitait voir le pays poursuivre les hostilités... Alors que le pays n'avait jamais cherché à construire avant-guerre une politique pétrolière sur le modèle britannique ou allemand, une phase volontariste commençait à se dessiner.

Pourquoi porter notre attention sur *Chimie et Industrie* ?

Nous venons de voir l'implication des chimistes dans la mise en place du carburant national, à travers le Comité scientifique du carburant national. De cette mobilisation, nous espérons trouver trace dans l'organe officiel de la Société de Chimie Industrielle, la revue *Chimie et Industrie*.

Outre le nombre important (précédemment mentionné) d'articles portant directement sur notre sujet d'étude, l'intérêt de cette publication réside dans les signatures des contributeurs. Industriels, professeurs d'universités, ingénieurs... les rédacteurs ont une influence qui dépasse parfois la seule discipline et nous retrouvons leurs contributions citées dans les ouvrages techniques concernant notre question. Cette influence passe notamment par le lectorat ciblé ; quant au tirage, le numéro de présentation de décembre 1917 est mentionné comme tiré à 30 000 exemplaires, puis dans son livre *Chimie et Industrie en Europe*, Ulrike Fell mentionne 5 000 exemplaires en 1923 [5].

En outre, les numéros spéciaux de *Chimie et Industrie* contiennent les comptes rendus intégraux de certains congrès qui n'ont été publiés que dans ses pages, comme le numéro spécial de 1923 consacré au Congrès international des combustibles liquides (Paris, 9-15 oct. 1922) ou celui de 1924 consacré au 3^e Congrès de chimie industrielle (Paris, 21-26 oct. 1923) où furent données plusieurs interventions sur l'alcool carburant.

Autre aspect important pour nous : la revue cherche à se montrer ouverte sur les questions sociales. Albin Haller, premier président de la Société de Chimie Industrielle, précisa ce point dans le numéro de présentation [6] : « *Indépendamment du rôle documentaire qui lui est assigné, le journal de l'association constituera une sorte de tribune où toutes les questions d'enseignement, d'éducation, d'apprentissage professionnel, d'hygiène industrielle, de protection de l'enfance, de lutte contre l'alcoolisme et la tuberculose, etc., pourront être traitées avec la largeur de vue et l'intérêt qu'elles comportent.* »

Camille Matignon, alors rédacteur en chef, donne une vision un peu plus restreinte du rôle assigné au journal en écrivant que *Chimie et Industrie* est « *surtout un organe d'information permettant à ceux-ci [les membres de l'association] de se renseigner rapidement sur les efforts, les modifications, les progrès accomplis dans le vaste domaine de l'industrie chimique, tant dans sa partie technique que dans ses parties commerciale, économique, financière et législative* » [7].

Nous remarquons néanmoins que la vocation n'est pas de rester sur une vision internaliste de l'évolution de la discipline, mais au contraire de renseigner le scientifique et le technicien sur des éléments externes à leur activité qu'ils pourraient avoir intérêt à connaître.

Nous constatons ici que les objets hybrides que nous évoquons, c'est-à-dire des objets en forme de réseaux pour lesquels la frontière sciences-société n'est pas pertinente, sont parfaitement bien compris par ces chimistes qui souhaitent des études interdisciplinaires pour les appréhender !

Observons maintenant pourquoi les rédacteurs de *Chimie et Industrie* s'intéressent aussi pleinement aux carburants de remplacement et quelles sont les motivations qui les poussent à apporter des contributions à une question qui pourrait leur apparaître secondaire.

Pour l'indépendance du pays ?

Nous avons déjà évoqué les pénuries apparues au cours du premier conflit mondial. Dès la cessation des hostilités, le souvenir du danger qu'elles firent courir à l'armée a provoqué la mise en place d'une politique publique du pétrole qui passa par le rachat de parts dans des champs pétrolifères étrangers, par l'installation d'une industrie nationale du raffinage, ou encore par le développement d'une flotte de pétroliers sous



Le président de la République, Alexandre Millerand, s'entretient avec M. Schotsmans, président du syndicat des fabricants d'alcool.

Source : Congrès des combustibles liquides, 1922 (*Ch. & I.*, 1923, n° spécial, p. 714), DR.

pavillon français. Cette crainte d'une pénurie possible suite à un conflit qui priverait la métropole de tout ravitaillement se retrouve souvent dans les papiers du Conseil supérieur de la défense nationale dans ces années d'après-guerre. Il n'est donc pas surprenant de retrouver sous la plume de nos acteurs le développement d'une telle idée [8].

Charles Mariller, diplômé de l'École nationale des industries agricoles de Douai, ingénieur-chimiste et professeur à l'École nationale des industries agricoles à Paris, spécialisé dans les problèmes de distillation, développa cette idée en juin 1922 dans un article intitulé « Le Carburant National et l'industrie de la distillation » [9]. Il y écrivait en introduction : « *La question du Carburant National présente à l'heure actuelle un intérêt vital pour notre pays : s'il ne réalise pas sur son sol une production intensive de carburant, il risque de se trouver, à un moment donné, dans l'impossibilité d'assurer le ravitaillement des moteurs à explosion, ce qui entraînerait infailliblement une paralysie totale de nos industries, de nos transports, de nos moyens de défense. Pour la France, aucune politique nationale n'est possible tant que subsiste cette intolérable tutelle qui nous tient sous la dépendance de l'Étranger au point de vue des combustibles liquides, tutelle qui, le jour d'un conflit, nous réduirait à l'impuissance absolue, étant donné le rôle prépondérant que joue le moteur dans le machinisme des armées modernes.* »

Dans cette citation, nous remarquons que Mariller réemploie la formule forgée par les alcooliers de « Carburant National ». Son article publié après les rencontres de Béziers (mars 1922) est un plaidoyer en faveur de cette mesure qui n'était alors encore qu'un texte rédigé par des groupes de pression. L'argumentation est proche du sophisme avec un appel à la terreur qui pronostique un gel total des activités du pays dans le cas où une industrie de production nationale de carburants ne serait pas lancée. Il pointe à deux reprises le risque encouru par l'armée, rappelant le souvenir de la dernière guerre.

Nous retrouvons un développement similaire en 1923 dans les actes publiés du Congrès international des combustibles liquides où Pierre Lorient, diplômé de l'École supérieure de chimie de Nancy et ingénieur principal des poudres, écrivait dans un article sur l'hygroscopicité de l'alcool absolu [10] : « *Notre pays doit faire tous ses efforts pour se passer de la plus possible des produits d'origine étrangère en les remplaçant par des produits nationaux. Les raisons en sont tellement évidentes et elles ont été si souvent indiquées dans ces dernières années que nous ne les citerons pas ici. Nous nous trouvons ainsi devant des problèmes dont la résolution extrêmement importante en tout temps peut, pour certains produits*

et dans des circonstances critiques, devenir pour le pays une question de vie ou de mort ; les enseignements de la dernière guerre le montrent clairement. »

Pour terminer nos citations à ce propos, remarquons aussi les mots de Georges Baume dans un rapport du même congrès [11] : « *Le problème du Carburant National est un problème d'avenir, et aussi de sécurité, d'indépendance nationale.* »

Baume, ingénieur-chimiste, travaillait comme Lorient au service de l'armée dans le laboratoire de chimie de la section technique de l'artillerie. Comme Mariller, tous trois encouragent la production d'alcool-carburant, mettant en évidence l'intérêt d'une telle production pour la défense nationale. Or naît de cette position une ambiguïté du fait que la totalité de la production d'alcool est employée pour la fabrication de poudres en cas de conflit. Ce fut l'un des enseignements de la guerre pendant laquelle, la production française ne suffisant plus à assurer les besoins, l'État dut encourager la culture de la betterave sucrière et instaurer un monopole d'achat pour pouvoir fournir assez d'éthanol au Service des poudres. Cet argument sera d'ailleurs fortement développé par les industriels fabriquant des équipements gazogènes qui présentent leur solution comme la seule acceptable pour les besoins militaires, et le Conseil supérieur de la défense nationale orientera au début des années 1930 le soutien de l'armée vers les combustibles solides.

Mais dans les articles sur lesquels nous avons travaillé, la justification des recherches à mener sur l'alcool-carburant ne se fait pas toujours par l'angle de la sûreté nationale et de la libération du pays. Un tel argument présente en effet la faiblesse d'être dépendant du contexte international ; il suffirait que la France trouve du pétrole sur son sol métropolitain ou colonial pour que toute recherche sur les produits de remplacement devienne inutile.

L'idée d'une fin inévitable du pétrole

Certains des acteurs que nous avons croisés choisissent d'élargir le problème en discutant la théorie de l'épuisement possible des gisements pétroliers. Il n'est pas surprenant de retrouver ce type de préoccupation dans les écrits publiés par *Chimie et Industrie* mais rédigés par des scientifiques britanniques. Le Royaume-Uni n'était certes pas une terre où l'extraction du pétrole pouvait se mesurer à celle du charbon, mais la British Petroleum et le trust anglo-néerlandais de la Royal Dutch-Shell assuraient au royaume un accès privilégié à cette ressource. La question d'une fin prévisible de l'extraction soulevait cependant une vraie difficulté, et c'est avec ce problème que certains contributeurs introduisirent leurs articles.

Le colonel Sir Frederick Nathan, connu pour ses travaux sur les poudres, rédigea ainsi un article pour le numéro spécial des comptes rendus du 3^e Congrès de chimie industrielle qu'il intitula « Les combustibles pour moteurs en particulier l'alcool » et qu'il commençait par ces mots [12] : « *Épuisement prochain des réserves de pétrole [...] On estime en Amérique, et principalement au Service géologique des États-Unis, que la proportion de la production américaine commencera à décliner dans un avenir relativement proche. [...] Dans une série de conférences qu'il a faites à la Sorbonne, en 1922, sur l'énergie dans le monde, M. Arrhenius a déclaré qu'au taux de consommation actuel, les champs de pétrole du monde seraient épuisés en 15 ans. [...] Quoi qu'il en soit, un jour viendra où la production du pétrole ne suffira plus aux besoins mondiaux. C'est pourquoi la plupart des nations ont éprouvé*

le besoin, que la guerre n'a fait qu'accroître, de devenir, autant que possible, indépendantes les unes des autres en ce qui concerne la production, d'une importance si vitale, d'un combustible qui puisse être utilisé dans les moteurs à combustion interne. Et c'est pour ce motif que la question des succédanés du pétrole s'est posée en France et en Grande-Bretagne. »

Un autre Britannique, Ormandy, écrivait en collaboration avec Crave dans le même numéro [13] : « On admet généralement que la qualité des combustibles liquides extraits actuellement ne pourra plus être maintenue à ce taux pendant de nombreuses années. Ces combustibles tendent à devenir plus lourds, c'est-à-dire à contenir une plus grande proportion de produits à points d'ébullition plus élevés. » Ou encore dans le numéro déjà cité de 1923, cette fois-ci en collaborant avec Watson [14] : « Bien que la quantité disponible d'hydrocarbures ait suffi jusqu'ici à la satisfaction des besoins mondiaux, il n'est pas douteux que la production des moteurs à combustion interne se développe plus rapidement que la production des combustibles liquides. »

Si nous observons ces propos, notons ceux de Nathan, qui écrit que l'épuisement programmé déclenchera inéluctablement une course vers des carburants nouveaux. De même, Ormandy exprime la crainte de voir la production rencontrer des difficultés, ce qui rendrait les carburants à base d'alcool plus attrayants. La différence de fond entre les développements sur l'indépendance nationale que nous avons observée précédemment vient de ce que ces propos ne prêtent pas attention à ce concept de « carburant national ». Substituer un produit composé d'alcool aux carburants pétroliers pourrait très bien se faire à une échelle transnationale, et il serait alors envisageable que les trusts producteurs de pétrole réorientent leurs activités vers la production de ces nouveaux carburants. Cette position incite donc à rechercher des carburants liquides alternatifs comme l'alcool, non parce qu'ils sont souhaitables, mais parce qu'ils sont indispensables à long terme si l'on veut continuer à rester dans le cadre technique du moteur à explosion interne.

Si nous voulions caricaturer les positions prises dans les publications françaises, et cela sort du cadre de celles que l'on retrouve dans *Chimie et Industrie*, nous pourrions dire que le discours dominant va plus dans le sens d'une recherche de l'autarcie sur le plan des combustibles que dans celui d'un simple besoin d'alternatives. Une telle idée s'inscrivait d'ailleurs bien dans le contexte de l'entre-deux-guerres où le « Carburante Nazionale » mis au point dans l'Italie fasciste n'avait d'autre visée que de limiter au maximum les importations de produits pétroliers. De même, nous retrouvons des publications intitulées « Carburante Nacional » dans les pays hispanophones d'Amérique du Sud, ou des articles sur la constitution d'un « National Fuel » aux États-Unis [15].

La « justification » comme réflexe ?

Dans cette brève publication, nous n'avons pas pu traiter tous les aspects que prirent ces digressions multidisciplinaires dans les articles que nous avons étudiés. L'intérêt économique lié au développement d'un carburant national



Exposition des combustibles liquides : Stand des producteurs d'alcool.

Source : Congrès des combustibles liquides, 1922 (*Ch. & I.*, 1923, n° spécial, p. 825), DR.

est souvent évoqué, mis en lien avec l'aide que ce produit apporterait à l'agriculture. De manière plus originale, Mariller alla sur le terrain de la santé publique en écrivant en 1922 [9] : « Assurée désormais d'un débouché illimité, elle [la distillerie industrielle] produira largement, et ce flot d'alcool ne sera plus, comme avant la guerre, générateur d'un fléau redoutable, l'alcoolisme, qui décimait notre race, mais, bien au contraire, un générateur de progrès par son emploi dans les moteurs. »

Voilà une position que nous retrouvons déjà avant guerre ou encore aux États-Unis lorsque des fermiers tentèrent de lancer dans le contexte de la prohibition un carburant constitué d'alcool de maïs avec, là aussi, l'aide des industries chimiques dans un mouvement appelé « Chemurgy ».

Mais quel poids accorder à l'ensemble des propos que nous venons de relever ? À quel point engageaient-ils les scientifiques qui les rédigèrent ? Il s'agit probablement de la partie la plus difficile à aborder. Les écrits que nous avons présentés sont toujours placés en introduction ou, plus rarement, en conclusion des différents articles. Mis à part les papiers comme ceux portant sur l'industrie de l'alcool en Tchécoslovaquie ou en Pologne, il serait inexact d'affirmer que les articles furent construits autour de questions politiques ou sociales.

Une première position serait de considérer ces différents écrits comme des propos liminaires visant à accrocher l'attention du lecteur, ou celle de l'auditeur dans le cas de retranscription de conférences, en soulignant pour ce contexte l'importance que prenait une telle étude. Il s'agirait dans ce cas de l'équivalent du « petit historique » que l'on retrouve dans de nombreux articles des *Mémoires de la Société des ingénieurs civils de France* ou dans des ouvrages techniques à pagination importante comme dans de nombreux volumes de chez Dunod [16].

Nous pourrions également supposer un engagement sincère. Comme Albert Guiselin, Henri Guinot ou Charles Berthelot

[17], nombreux furent ceux qui rédigeaient des séries d'articles différents autour de la thématique des carburants de remplacement. Les auteurs que nous avons cités ont en outre publié plusieurs ouvrages sur le sujet. Leurs recherches sur cette problématique qui a influencé leur carrière ont peut-être été motivées par des considérations moins opportunistes.

Même si je n'ai pas pu développer complètement ce point, il me semblait important de souligner ces phrases de contextualisation que nos acteurs employèrent pour insérer leurs travaux dans des questionnements qui leur étaient contemporains. Elles montrent l'influence déterminante des besoins de la société sur les recherches techniques et scientifiques menées, et surtout une ouverture de la part de ces hommes qui concèdent travailler pour trouver une solution à un problème actuel et non pour soutenir une dynamique interne à la discipline. L'ensemble des contributions observées eut donc le mérite de répondre à la volonté des fondateurs de la revue qui réclamaient à l'origine une « largeur de vue » sur les problèmes considérés.

Notes et références

- [1] Les études universitaires sur l'alcoolisme sont nombreuses. Il convient de retenir l'enquête classique de Gusfield qui apporte une lumière constructiviste sur la question de l'alcool au volant. Voir : Gusfield J., *La Culture des Problèmes Publics*, *Economica*, **2008**.
- [2] Pour une définition précise des objets-hybrides, qu'il dénomme également quasi-objets, voir : Latour B., *Nous n'avons jamais été modernes*, La Découverte, **1991**.
- [3] Une commission parlementaire dite « Commission Ribot » est mise en place au début de l'été 1907 pour essayer de trouver un débouché à l'alcool industriel. Elle entendit des témoignages d'acteurs très divers (pétroliers, constructeurs d'automobiles, syndicalistes agricoles...) et consacra une partie de ses travaux à la question de l'alcool employé comme carburant et sur la nécessité de développer pour cela des dénaturants et colorants adaptés.
- [4] Aux côtés de ces acteurs humains, l'alcool et ses colorants, les moteurs, carburateurs ou bidons jouent également des rôles cruciaux que nous développons dans notre travail de doctorat, mais qu'il n'est pas pertinent d'aborder ici.
- [5] Gérard J., L'organisation d'un office national de documentation chimique, *Chimie et Industrie (Ch. & I.)*, nov. **1924**, p. 599-603 ; Fell U., Quelle liaison entre la science et l'industrie ?, *Chimie et Industrie en Europe*, U. Fell (dir.), Édition des archives contemporaines, **2001**, p. 80.
- [6] Haller A., La Société de Chimie industrielle, *Ch. & I.*, déc. **1917**, p. 3-6.
- [7] Matignon C., Son journal, *Ch. & I.*, déc. **1917**, p. 16-17.
- [8] Notons aussi la création d'un Office national des combustibles liquides en 1925 (Loi n° 1925-01-10 du 10 janvier 1925 relative au régime des pétroles et portant création d'un office national des combustibles liquides). Cet office apporta aussi son soutien aux recherches sur l'alcool-carburant.
- [9] Mariller C., Le Carburant National et l'industrie de la distillation, *Ch. & I.*, **1922**, 6, p. 1071-1078.
- [10] Lorette P., Hygroscopicité de l'alcool absolu, in Congrès international des combustibles liquides, *Ch. & I.*, numéro spécial, mai **1923**, p. 718-722.
- [11] Baume G., Rapport sur les travaux du Comité scientifique du Carburant National, in *Congrès, op. cit.* in [10], p. 706-714.
- [12] Nathan F., Les combustibles pour moteurs en particulier l'alcool, in *Congrès, op. cit.* in [10], p. 627-635.
- [13] Ormandy W.-R., Craven E.-C., Le point d'inflammation des combustibles liquides légers » in *Congrès, op. cit.* in [10], p. 226-231.
- [14] Ormandy W.-R., Watson O.-W.-J., Essais au banc des mélanges alcool + essences lourdes, in *Congrès, op. cit.* in [10], p. 276-280.
- [15] Kovarik W., *The Forbidden Fuel*, Boyd Griffin, **1982**.
- [16] On peut remarquer à ce propos l'ouvrage de René-Paul Duchemin (ingénieur chimiste de formation, alors secrétaire de l'Union syndicale des usines de carbonisation de bois de France, qui prit ensuite la tête des Établissements Kuhlmann et de la Confédération Générale du Patronat Français) dans lequel on retrouve à la fois une introduction historique et, au début du chapitre 2, une partie intitulée « historique » : Duchemin R., *La Dénaturation de l'Alcool en France et dans les Principaux Pays d'Europe*, Dunod, **1907**.
- [17] Nous pouvons mentionner les publications suivantes : Berthelot C., *Carburants de Synthèse et de Remplacement*, Dunod, **1936** ; Guiselin A., *Les Combustibles Liquides*, H. Dunod & E. Pinat, **1919** ; Guinot H., *Solvants et Plastifiants. Matériaux de Synthèse*, Dunod, **1948**.



Camille Molles

est doctorant EHESS (Centre de recherches historiques)*, boursier DGA/CNRS, sous la direction d'Yves Cohen.

* DGA-IRSEM/CNRS-EHESS, École des Hautes Études en Sciences Sociales (EHESS), 190-198 avenue de France, F-75244 Paris Cedex 13.
Courriel : camille.molles@gmail.com

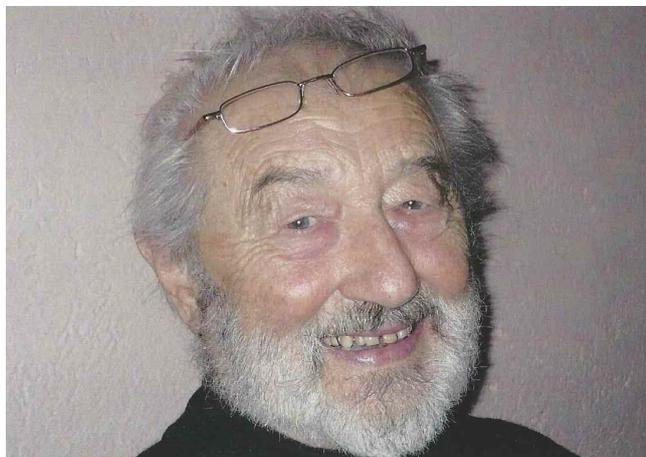
Laboratoire Hydrazines et Composés Énergétiques Polyazotés (LHCEP)

UMR 5278
CNRS/UCBL/CNES/HERAKLES- SAFRAN

Directeur H. DELALU

Université Claude Bernard Lyon
22, avenue Gaston Berger
69622 Villeurbanne Cedex
Tél. : 04.72.43.26.64
Secrétariat : 04 72 44 84 00
Email : delalu@univ-lyon1.fr

Hommage à Michel Fayard (1928-2014)



Michel Fayard, un patron

Michel Fayard entre à l'École Normale Supérieure (Ulm) en 1949, à l'âge de 21 ans. Il en sort agrégé de physique-chimie et enseigne une année à Chartres, puis à Paris au lycée Louis-le-Grand, avant de se tourner vers la recherche académique, qu'il choisit en privilégiant la chimie, convaincu que cette discipline offre un large éventail de perspectives et de défis scientifiques. Le professeur Georges Chaudron l'accueille au Centre d'Étude de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine, désormais connu comme le prestigieux CECM, et lui propose pour sujet de thèse : l'étude de l'ordre chimique local dans les ferrites de lithium.

En 1961, au lendemain de sa nomination comme professeur, il se voit confier par Jacques Bénard, alors directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, la création d'un nouveau cours destiné à discuter la notion de liaison chimique dans le cadre de la mécanique quantique. L'ouvrage *Structure électronique, atomes et molécules simples* que Michel Fayard publiera en 1969, puis en 1972, celui intitulé *Chimie théorique, concepts et problèmes* de Marc Condat, Olivier Kahn et Jacques Livage, premier groupe d'enseignants autour de Michel Fayard, vont constituer l'ossature d'un enseignement novateur dans le cursus d'un ingénieur chimiste, en introduisant les notions de physique quantique nécessaires à la chimie moderne.

Parallèlement à sa charge d'enseignant, il prend la tête d'une petite équipe de recherche, l'ERA 221, consacrée à l'étude de l'influence des phénomènes d'ordre-désordre chimique dans les oxydes et les alliages métalliques. Il s'agit d'interpréter et comprendre les mesures de diffraction/diffusion des rayons X, électrons et neutrons de ces matériaux, pour analyser les corrélations entre structures atomiques et propriétés. Michel Fayard ne cessera d'encourager les membres de son équipe à approfondir leurs approches des phénomènes

étudiés sans distinguo entre les disciplines auxquelles ils se rattachent, chimie, métallurgie, physique, voire mathématiques... L'équipe de l'ERA 221 va ainsi s'épanouir sans s'inscrire dans une communauté particulière. Métallurgiste un jour, cristallographe ou physicien du solide le lendemain, au gré des problèmes scientifiques rencontrés, il est le patron qui accompagne et participe, en laissant à chacun la parfaite illusion qu'il le suit alors qu'il le précède.

En octobre 1978, il est nommé directeur du CECM que rejoint une grande partie de l'équipe de l'ex-ERA. Il s'agit d'apporter à ce centre une ouverture féconde vers la physique, pour en enrichir les thèmes de recherche tout en préservant les acquis. Michel Fayard va procéder à un décloisonnement complet des équipes, faire sauter les verrous hiérarchiques, et offrir au personnel du CECM le choix de décider de l'organisation interne. Les thèmes sont redéfinis, une nouvelle dynamique se met en place. Le professeur Jacques Friedel préside le premier comité directeur de cette nouvelle période en témoignant ainsi du rapprochement engagé entre la métallurgie structurale et la physique du solide.

En juin 1984, il est nommé directeur scientifique du Département de chimie du CNRS. Il restera à ce poste jusqu'en 1991, un mandat exceptionnellement long qui marquera pour longtemps son empreinte au sein du département. Fort d'une culture scientifique encyclopédique, Michel Fayard va s'intéresser à tous les domaines de la chimie et au-delà, en engageant de multiples collaborations avec la physique et la biologie. Il va encourager les membres de la direction du CNRS à s'évader de la maison mère pour plonger dans les laboratoires par de fréquentes visites. Il va favoriser un brassage des idées et des hommes, et chercher la nouveauté scientifique là où elle est : dans les laboratoires. Il va pratiquer une politique de terrain, d'écoute et de synthèse issue directement des chercheurs, au service des laboratoires, montrant que la meilleure façon de diriger la recherche est... de la suivre. Qui, parmi les chercheurs confirmés d'aujourd'hui, n'a pas, à un moment de sa carrière, demandé son aide amicale, et ne garde pas, aujourd'hui encore, le souvenir de la pertinence de ses conseils d'alors ?

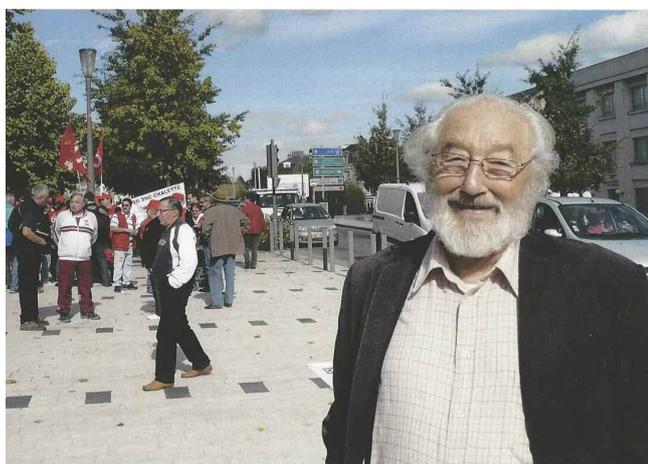
Michel Fayard quitte le CNRS en septembre 1990, appelé par Lionel Jospin, alors ministre de l'Éducation nationale, pour créer et diriger la future Université d'Évry-Val-d'Essonne, en tant qu'administrateur provisoire. C'est une tâche colossale qui l'attend ; cette fois, le brassage des disciplines qu'il affectionne tant s'étend sur le large éventail des activités scientifiques tournées vers la professionnalisation, incluant certains aspects des sciences sociales et des relations au travail. S'il réussit l'intégration des disciplines

entre elles par son intelligence, son ouverture d'esprit et son sens des contacts humains, il va rencontrer des difficultés dans les négociations pour la construction des bâtiments, difficultés qui se résoudront peu à peu à force de persévérance, de ténacité et de diplomatie. Certains projets n'aboutiront pas ; ainsi celui de créer un centre de recherche autour d'un Institut des Matériaux, rassemblant physiciens et chimistes dans une même communauté, va échouer suite au décès accidentel du professeur Rémi Lemaire qui devait en prendre la tête. Malgré ces obstacles, Michel Fayard laisse en 1997 une université moderne en plein essor qui perdure aujourd'hui avec succès.

Michel Fayard n'aura été l'homme d'aucune chapelle scientifique spécifique... presque autant physicien que chimiste ; il a conservé tout au long de sa vie un égal intérêt pour ces deux cultures complémentaires. Des physiciens, il emprunte l'élégance de la rigueur et le goût de la modélisation simplificatrice et lumineuse. Des chimistes, il emprunte le goût du risque de décrire le réel, dans la fascination pour la complexité. Admirateur de P.A. Dirac pour la beauté de son écriture et de sa pensée, il s'amusera de la frilosité intellectuelle de certains physiciens qui, bornant le monde aux modèles intégrables, ne pouvaient imaginer la chimie au-delà de la molécule H_2^+ . Lecteur assidu de J. Slater pour l'intelligence et le courage de son approche polyélectronique, il s'étonnera parfois de la cécité volontaire de certains chimistes qui, les tenant pour inutiles, préféraient laisser les théories quantiques aux seuls appétits des physiciens. Pour lui, la chimie aura été l'alliance harmonieuse de la complexité des systèmes réels avec l'élégante rigueur de la théorie physique.

Mais, au-delà du grand chimiste, c'est un homme d'exception, humaniste épanoui et heureux de vivre, généreux et modeste, qui nous a quittés ce lundi 13 janvier dans sa 86^e année. Nous sommes nombreux à avoir perdu plus qu'un collègue admiré, plus qu'un maître respecté, plus qu'un ami proche... Nous avons perdu un père.

Au nom de l'équipe Fayard,
Denis Gratias



Michel Fayard, le chimiste aux semelles de vent

Les premiers souvenirs de Michel Fayard qui me viennent en tête sont des courses-poursuites dans les couloirs du Département de chimie au siège du CNRS à Paris qu'il dirigeait ! Il croulait sous le travail et je devais souvent, comme d'autres, lui en rajouter encore, et en urgence bien sûr... Aussi, je le guettais, comme d'autres, en laissant la porte de mon bureau entr'ouverte. Dès que je le voyais passer, pressant le pas et même courant vers sa réunion – Comité de direction du CNRS, Comité national de la recherche, rendez-vous extérieur avec un groupe industriel... –, je jaillissais, le rattrapais et me mettais à trotter auprès de lui, sur la longueur d'un couloir ou d'un escalier, en lui soumettant en quelques mots (je n'avais pas le même souffle que cet homme d'une vitalité impressionnante) ma question, ma demande, mon problème. Jamais il n'a montré d'agacement, jamais je n'ai reçu de rebuffade. Il connaissait les dossiers de chacun et pouvait donc répondre de manière instantanée et claire, donner l'idée, le nom ou le visa qui manquaient pour passer à l'action.

Je revois son visage brillant d'intelligence, ses yeux rieurs, ses cheveux blancs. Je me souviens des réunions de travail du Département chimie lorsque chaque membre de son équipe tirait un siège et se serrait autour de lui, dans son bureau exigu. Là, il y avait tout à prendre et à apprendre pour moi, de ce grand directeur, mais aussi de son « staff » exceptionnel de directeurs adjoints et de jeunes chargés de mission. En effet, c'était un homme bien entouré, qui avait hérité d'une équipe scientifique et administrative formée en grande partie par son prédécesseur Raymond Maurel, et qu'il avait eu l'intelligence d'apprécier et de garder. Pour nous tous, son directorat fut un âge d'or, des années heureuses de travail intense, de bonne humeur et d'entraide pour des projets communs, y compris dans le domaine assez nouveau alors de la communication scientifique vers le grand public, projets que Michel Fayard savait si bien impulser, protéger ou encourager avec bienveillance. Ses collaborateurs se souviennent avec émotion de certaines de ses envolées poétiques lorsque, inspiré par un événement, il le commentait en récitant un poème... C'était un puits de science mais aussi de culture.

On dit qu'il n'y a pas de grand homme pour son serviteur. Tous ceux qui ont côtoyé de près Michel Fayard connaissent sa haute valeur scientifique et humaine. Oui, nous sommes fiers et heureux d'avoir servi avec dévouement cet homme là.

Maryvonne Tissier,
chargée de l'information scientifique et
de la communication du Département chimie du CNRS
(1984-1988)

Leçons et conférences publiques à Paris

« Chimie du solide et de l'énergie » au Collège de France

La chimie va jouer un rôle majeur dans les réponses que la science devra apporter face aux problématiques environnementales. Le Collège de France a donc décidé de créer une 3^e chaire de chimie* avec pour ambition de développer au sein de l'Institut de Chimie du Collège de France un centre unique dans le domaine de la chimie pour l'énergie et l'environnement. **Jean-Marie Tarascon**, spécialiste renommé des matériaux et du stockage électrochimique de l'énergie, a été nommé titulaire de cette nouvelle chaire. Il a donné sa leçon inaugurale le 23 janvier dernier : « Chimie du solide et de l'énergie », et ses cours ont lieu depuis le 3 février **tous les lundis** sur le thème : *De l'atome à des matériaux pour l'énergie via la chimie du solide*. L'ensemble de son enseignement est disponible en audio et vidéo sur le site de l'institution.

* www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon

* Le groupe de recherche de Jean-Marie Tarascon a rejoint les équipes déjà présentes sur le site Marcelin Berthelot des professeurs Marc Fontecave (Chimie des processus biologiques) et Clément Sanchez (Chimie des matériaux hybrides).

Chimie théorique à l'Académie des sciences

La chimie théorique permet-elle de mieux comprendre la réaction chimique ? Ce sera le thème de la conférence publique donnée par **Odile Eisenstein*** le **mardi 11 mars** prochain à l'Académie des sciences.

* Informations et résumé :

www.academie-sciences.fr/activite/conf.htm

La vidéo sera en ligne après la conférence.

* Voir son article p. 83 de ce numéro.

Distinctions

Fred Aftalion
prix Franklin-Lavoisier 2014

La Fondation de la Maison de la Chimie (Paris) et la Chemical Heritage Foundation (Philadelphie) ont décerné cette année le prix Franklin-Lavoisier* à Fred Aftalion, ingénieur diplômé de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et de Brooklyn Polytech (États-Unis), qui a toujours su associer chimie et progrès économique.

Son livre *Histoire de la chimie* (Masson, 1988) a fait connaître l'impact important des sciences chimiques et de ses technologies auprès du grand public. Il relate l'ascension de l'industrie chimique dans le monde et les progrès humains qu'elle a apportés. Il retrace aussi la création d'une communauté scientifique mondiale, notion qui a toujours été au centre des activités de l'auteur. En effet, tout au long de sa carrière, Fred Aftalion a soutenu l'idée que les scientifiques forment une communauté internationale mue par un désir commun de promouvoir la recherche et l'innovation.

* http://actions.maisondelachimie.com/prix_franklin.html

Le laboratoire Ceisam lauréat
du trophée INPI
de l'innovation 2013

Le laboratoire Ceisam (Chimie et interdisciplinarité : synthèse, analyse, modélisation – CNRS/Université de Nantes) a reçu le 21 janvier dernier le trophée INPI de l'innovation 2013 dans la catégorie « Laboratoires de recherche »*. Cette distinction

récompense ce laboratoire de chimie moléculaire pour son implication depuis plus de vingt ans dans le développement de technologies innovantes dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire ou de l'énergie. Les chercheurs du Ceisam sont à l'origine du dépôt de 14 familles de brevets et de la création de trois entreprises : Eurofins Scientific, Atlanchim Pharma et Graftys.

Fondée en 1987, **Eurofins Scientific** propose des méthodes permettant le traçage et l'authentification d'origine de produits agroalimentaires, mais aussi leur contrôle qualité et la détection de contrefaçons. Cette société figure aujourd'hui parmi les premiers prestataires mondiaux sur le marché de la bioanalyse avec environ 180 laboratoires répartis dans 35 pays et plus de 14 000 employés.

Atlanchim Pharma, créée en 2004, met au point des synthèses de molécules complexes pour les besoins spécifiques de ses grands clients issus de la pharmacie, l'agrochimie, la cosmétique et la biotechnologie.

Graftys, une société spécialisée dans l'ingénierie tissulaire osseuse, conçoit, fabrique et commercialise des substituts osseux synthétiques à base de phosphate de calcium destinés aux marchés de la chirurgie orthopédique et dentaire. Depuis sa création en 2005, Graftys a mis sur le marché deux gammes de produits : des céramiques phosphocalciques (depuis 2006) et des ciments phosphocalciques injectables (depuis 2008). Son projet majeur est de mettre au point un produit associant un substitut osseux injectable et une molécule anti-ostéoporotique, visant à limiter les dépenses de santé liées aux fractures ostéoporotiques du col du fémur (plus de 150 milliards d'euros chaque année dans le monde) par une

administration préventive locale et intra-osseuse de cette technologie.

Sous la direction de Bruno Bujoli, le Ceisam (environ 100 personnes) organise son activité de recherche selon trois grandes thématiques : l'ingénierie de matériaux fonctionnels, l'analyse et la modélisation, et la synthèse organique. L'expertise des cinq équipes du laboratoire couvre différents domaines tels que la chimie fine, la photonique, les biomatériaux ou les méthodologies d'analyse et d'exploitation des effets isotopiques induits par le métabolisme dans le vivant.

* Source : CNRS, 22/01/14.

* www.sciences.univ-nantes.fr/CEISAM/ceisam.php

Recherche et développement

FutuRIS 2013 – La recherche et
l'innovation en France

J. Lesourne, D. Randet (eds)
Éditions Odile Jacob, 2013, 27,90 €

Quel avenir pour le système français de recherche et d'innovation ? La plateforme FutuRIS assure un suivi du système français de recherche et d'innovation (SFRI) dans son environnement international et explore ses évolutions. Elle diffuse ses analyses et ses recommandations en direction des décideurs publics et privés et publie chaque année un ouvrage de référence. FutuRIS est soutenue par une trentaine de contributeurs (ministères, agences, institutions de recherche, entreprises), avec l'appui des Académies des sciences et des technologies.

À l'occasion de la sortie du nouvel ouvrage, l'Association nationale de la recherche et de la technologie (ANRT) a organisé en décembre dernier à Paris une conférence pour nourrir la réflexion sur la stratégie nationale de recherche. Les vidéos et la synthèse des interventions sont disponibles sur le site de l'ANRT*.

*www.anrt.asso.fr/fr/futuris/colloques.jsp?p=30&p3=8

Nouvelles perspectives en radiothérapie

La radiothérapie actuellement utilisée dans près de 50 % des traitements du cancer irradie les tissus biologiques avec un rayonnement situé sur une large gamme d'énergie afin de détruire les cellules cancéreuses. Les travaux d'une équipe internationale menée par deux chercheurs du Laboratoire de chimie physique - matière et rayonnement (CNRS/UPMC), Marc Simon et Renaud Guillemin, devraient permettre, en ciblant plus finement la gamme d'énergie utilisée, d'améliorer la précision et la qualité du traitement [1]. À l'origine, leurs recherches fondamentales visaient à étudier le comportement de la matière à l'échelle atomique soumise à un rayonnement, ici de type rayon X, dont l'énergie est choisie de manière très précise. Lorsqu'un atome absorbe des rayons X d'une énergie donnée, un processus provoque l'émission d'électrons par un des atomes au sein d'une molécule. Dans leur expérimentation, les chercheurs ont montré qu'il est possible de produire une quantité importante d'électrons de basse énergie dans l'environnement immédiat de cet atome cible. On parle alors de phénomène de résonance. En quoi ces résultats peuvent-ils être intéressants pour la radiothérapie ? Dans un environnement vivant, ces électrons de basse énergie sont capables d'induire la rupture d'un double brin d'ADN voisin. Or les cellules vivantes, dont les cancéreuses, n'ont en général que la capacité de réparer les dommages causés sur un seul brin d'ADN, mais pas lorsque ces dommages touchent le double brin. Par ce processus, on peut donc envisager de cibler les cellules cancéreuses pour les détruire. L'irradiation de tissus biologiques en radiothérapie se faisant sur une large gamme d'énergie, l'avantage d'utiliser une radiation d'énergie finement choisie afin de provoquer une émission résonante des électrons est double : les rayons X pénètrent profondément dans les tissus, mais seuls des atomes précis au sein de molécules choisies, administrées préalablement de façon à

cibler les cellules cancéreuses, sont ainsi excités, et les tissus sains plus éloignés ne sont pas affectés par l'irradiation. De plus, l'excitation résonante est dix fois plus efficace que l'excitation non résonante produite par une irradiation moins spécifique. La dose totale d'irradiation peut ainsi être considérablement réduite.

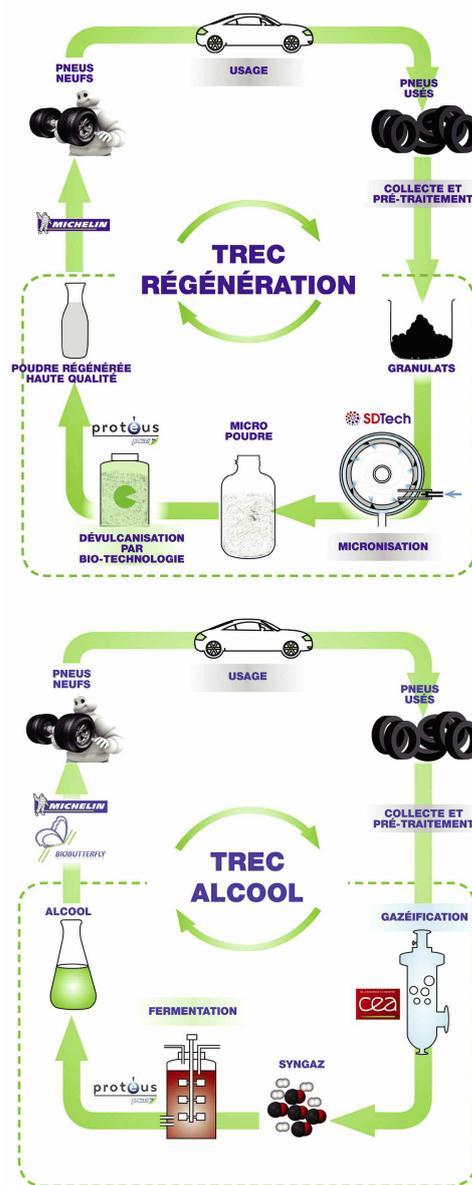
Ces résultats ont pour l'instant été obtenus sur de petites molécules constituées de moins de cinq atomes. Les chercheurs proposent maintenant de tester ce processus de production d'électrons sur des molécules plus complexes, contenant plusieurs centaines, voire des milliers d'atomes comme les molécules constituant les cellules vivantes. À terme, le but est de produire de tels électrons, toxiques pour l'ADN, au sein de cellules cancéreuses. Pour ce faire, les chercheurs envisagent d'irradier les tissus avec des rayons X ayant l'énergie adaptée, après marquage des cellules cancéreuses par un atome-cible.

[1] Trinter F. *et al.*, Resonant Auger decay driving intermolecular Coulombic decay in molecular dimers, *Nature*, 2014, 505, p. 664.

Deux voies innovantes pour valoriser les pneus usagés

Le CEA, Michelin, Protéus (groupe PCAS) et SDTech vont développer ensemble deux voies innovantes de valorisation de pneumatiques usagés. Piloté par Michelin, le **projet TREC** (pour Tyre Recycling) ambitionne de développer deux voies de valorisation : la première, TREC Régénération, consiste en la régénération de mélanges de gomme pour fabriquer des pneus neufs. La seconde, TREC Alcool, permettra la production d'un intermédiaire chimique nécessaire à la synthèse de matières premières utilisées dans la fabrication des pneus. Selon Michelin, l'alcool ainsi produit interviendra dans la filière française de production de butadiène BioButterfly, en complément des alcools issus des biomasses telles que sucres, bois, résidus agricoles.

TREC couvre l'ensemble des étapes de recherche et de développement des procédés, depuis les concepts scientifiques jusqu'à la validation sur un démonstrateur industriel, en passant par la phase pilote et en s'appuyant sur la complémentarité des compétences et expertises des partenaires. D'une durée de huit ans, le projet dispose d'un budget de 51 M€. Il a été sélectionné par l'Ademe (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) dans le cadre du programme Investissements d'Avenir.



• Sources : Michelin et PACS, 28/01/14.

Bilan et perspectives du pôle Axelera

À l'occasion du salon Pollutec Horizons, le pôle de compétitivité Chimie-Environnement Lyon & Rhône-Alpes (Axelera) – créé en 2005 par Arkema, le CNRS, GDF Suez/Suez Environnement, IFP Énergies nouvelles et Solvay – a présenté un bilan 2013 très positif, marqué par différents projets d'envergure pour accompagner et valoriser les entreprises de la filière chimie-environnement.

Le 4 octobre 2013, l'État, les collectivités territoriales et Axelera ont signé en présence d'Arnaud Montebourg, ministre du Redressement productif, le contrat de performance 2013-2018 du pôle, qui intègre sa nouvelle feuille de route stratégique 3.0, fondée sur **cinq axes stratégiques en lien avec les**

trois piliers du développement durable : matières premières renouvelables ; usine éco-efficente ; matériaux et produits pour les filières industrielles ; recyclage et recyclabilité ; préservation et restauration des espaces naturels et urbains. Ces cinq axes concernent cinq marchés prioritaires (chimie, environnement, énergie, bâtiment, transport) et s'appuient sur des outils structurants, parmi lesquels la plateforme d'innovation collaborative Axel'One et l'Institut de transition énergétique IDEEL, avec deux priorités : la création de valeur issue de l'innovation et l'internationalisation du pôle.

« Usine à projets d'avenir », Axelera s'est fixé pour 2014 plusieurs objectifs en accord avec sa feuille de route stratégique, axés sur la création de valeur pour les entreprises et le rayonnement à l'international (poursuite de la présence en Chine avec accompagnement de PME, développement d'une présence au Brésil).

* Source : Axelera, 05/12/13.
www.axelera.org

Sciences et société

Sciences | Médias : une journée réussie !



Cédric Villani, l'art de communiquer les sciences.
© Sciences et médias.

Le 21 janvier dernier, journalistes, communicants et chercheurs de tous âges étaient réunis au Musée du Cnam

La chimie inspire...




Sur le petit écran tout d'abord : la série culte **Breaking Bad**, qui a reçu de nombreux prix, vient de s'achever. Tout au long de ses cinq saisons, elle a donné une place de choix à la chimie, omniprésente et décrite « dans les règles de l'art » (voir l'article publié sur le site du Huffington Post*). De nombreux téléspectateurs ont pu suivre Walter White, professeur de chimie surqualifié du Nouveau-Mexique qui, atteint d'un cancer du poumon à un stade avancé, sombre dans le crime en se lançant dans la fabrication et la vente de méthamphétamine pour assurer l'avenir financier de sa famille...

Dans le bureau d'à côté : une de nos collègues, chimiste et coquette, a reçu en cadeau un **collier en émail** inspiré du tableau des éléments périodiques, spécialement pensé et réalisé pour elle**.

Et aux Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie (JIREC) : une **cravate** tout à fait appropriée photographiée en 2011 à Orsay !

Retrouvez d'autres photos dans la rubrique « Bibliothèque d'images » du nouveau site de *L'Actualité Chimique*. Et si vous aussi vous avez des objets liés à la chimie, n'hésitez pas à nous envoyer de belles photos !

S. Bléneau-Serdel

* www.huffingtonpost.fr/2013/09/25/breaking-bad-chimie-correcte_n_3989945.html
** Création : CALAMINE (www.calamine.jimdo.com).

(Paris) pour débattre de l'évolution des usages de la culture scientifique avec le numérique : les nouveaux médias – web, journaux en ligne, blogs, réseaux sociaux... – connaissent une croissance exponentielle ces dernières années qui donne aux scientifiques une occasion de repenser leur manière de s'adresser au public. Le programme détaillé de cette journée riche d'échanges et d'enseignements et les vidéos des interventions sont disponibles sur le site de Sciences et médias*.

Olivier Lascar, rédacteur en chef du pôle digital de *Sciences et Avenir*, nous a rappelé qu'après l'invention de l'imprimerie, la quantité d'informations disponible en Europe avait doublé en 50 ans, entre 1453 et 1503. Aujourd'hui, ce doublement a lieu environ... tous les trois ans ! Devant cette masse de données, il convient de soigner ses publications, même si on n'a pas encore un modèle économique fiable. « **Les sciences sont un domaine sur lequel on peut agréger de très nombreux fans. Il y a un Eldorado, une terre à défricher.** » Cet « appétit de science » de nos concitoyens est ressorti dans toutes les interventions. Côté expérience de chercheur sur le

terrain, c'est une intervention de choix à laquelle nous avons assisté puisque Cédric Villani, « l'actuel mathématicien chouchou des médias » comme il l'a dit lui-même, est venu nous parler de son parcours en tant que communicant : « *Splendeurs et misères du scientifique face aux médias* ». Premier constat : les deux jours de stage de formation à la communication (proposé par l'Institut de physique du CNRS) qu'il a suivis ont tout changé dans sa façon d'aborder les choses et il encourage tout chercheur à faire cette démarche. Il nous a raconté son expérience face à différents publics, différents supports, les obstacles qu'il a rencontrés et le plaisir aussi qu'il a pris dans sa « mission ». Une de ses « recettes » pour écrire ses textes : « *pour faire passer un message rationnel, commencez par de l'irrationnel* »...

Cette journée était organisée par plusieurs sociétés savantes : la Société Chimique de France, la Société Française de Physique, la Société de Mathématiques Appliquées et Industrielles et la Société Mathématique de France, avec le soutien du CEA et du CNRS.

S. Bléneau-Serdel

* www.sciencesetmedia.org

Du nouveau sur le site de l'AC !

lactualitechimique.org



Livres

**Higgs, le boson manquant**

S. Carroll

Trad. de l'anglais par B. Nicquevert

400 p., 22 €

Belin, Pour la Science, 2013

Ceux que le monde déroutant des particules élémentaires interroge, et en particulier ceux qui aimeraient en savoir plus sur le boson de Higgs mais qui ne sont pas des spécialistes de la théorie quantique des champs et du modèle standard, trouveront sans doute dans ce livre les réponses à nombre de leurs questions.

L'auteur, cosmologiste au Caltech et vulgarisateur de renom, réussit l'exploit de nous présenter le bestiaire des particules du modèle standard en des termes simples et au moyen d'images de la vie courante. Il détaille en particulier le caractère atypique de ce fameux boson de Higgs, prévu par la théorie et encore jamais mis en évidence.

Un tour d'horizon des divers accélérateurs de particules et des découvertes qu'ils ont permises nous conduit tout naturellement au Large Hadron Collider (LHC) du CERN. On ne peut qu'être fasciné devant la description de la plus grande machine jamais construite qui fait circuler des protons à 99,999 996 % de la vitesse de la lumière dans des tubes de 2,5 cm de diamètre. Deux expériences, ATLAS et CMS, sont bâties autour de deux détecteurs des particules émises par les collisions qui se produisent au rythme de 20 millions de fois par seconde ! Inutile de dire que sans un traitement très élaboré de l'information recueillie, celle-ci serait inutilisable. Et le boson de Higgs dans tout ça ? La théorie prévoit qu'il se désintègre dès qu'il est émis et ses produits de désintégration sont les mêmes que ceux qui sont produits normalement dans les collisions. Il s'agit donc de mettre en évidence un léger excès de particules, à une énergie donnée. Les expérimentateurs ont décidé de cibler deux modes de désintégration particuliers, dont un mode à deux photons dont la probabilité n'est pourtant que de 0,2 %. Et la petite bosse caractérisant un excès de photons a pu être

mise en évidence à 125 GeV par chacune des deux expériences, permettant l'annonce de la découverte le 4 juillet 2012.

Comme c'est la règle en science, cette découverte ouvre une fenêtre sur des mondes jusqu'ici inexplorés, par exemple celui de la « matière sombre », et le LHC a encore de beaux jours devant lui.

L'ouvrage se termine sur des considérations relatives à la brisure de symétrie et la façon dont l'hypothèse de l'existence de ce boson si particulier a fini par voir le jour. Il est complété par trois annexes plus fondamentales, dont une faisant le point sur toutes les particules du modèle standard.

Cette analyse vise à montrer la richesse de ce livre qui se lit comme un roman. Bien sûr, certaines images, ainsi que les illustrations graphiques, sont un peu « tirées par les cheveux ». On ne manque pas, par ailleurs, d'être choqué lorsque l'auteur écrit (p. 163) : « Une fois la mécanique quantique inventée, cette relation a même pu être étendue aux particules massives » (il s'agit de la relation de Louis de Broglie entre la quantité de mouvement d'une particule et la longueur d'onde associée). Le détournement de l'histoire de la mécanique quantique au profit exclusif de l'École de Copenhague a encore cours de nos jours, même dans les milieux spécialisés.

Quoi qu'il en soit, il s'agit d'un excellent écrit de vulgarisation qu'on ne peut que vivement recommander à tous les esprits curieux qui s'interrogent sur ce qui pourrait bien être l'une des découvertes majeures du XXI^e siècle.

Jean-Louis Rivail

**L'espace en quelques mots D'Aventure à Zénith**

E. Dautriat

160 p., 15 €

Libres mots, Cherche midi, 2013

Une ballade dans l'espace au gré des mots : Ariane, Chiffon, CNES, Europe, Intranquillité, Kourou, Peenemünde, Rosetta, Soyouz, Zénith... Laissez-vous emporter loin, très loin, dans des contes et découvrez des facettes de l'espace qui enveloppe la Terre.

Les aventures d'Apollo 8, un certain Noël 1968, avec le survol pour la première fois de la face cachée de la Lune, et six mois plus tard les premiers pas de l'Homme sur ladite Lune... Mais aussi ce qu'Ariane doit à Peenemünde et aux fusées V2 allemandes, et n'oublions pas les soixante mille déportés qui sont passés par Dora et leurs vingt mille morts... Un chiffon est la cause du plongeon, dans la mer, du lanceur Ariane 4 en 1986 : était-ce la faute de l'astiqueur zélé de l'intégrateur de l'étagage ou du motoriste ? Galileo, les balises Argos et nos GPS sont également de la partie ! Repartons vers les missions Jason 1 et 2 qui ont fait suite à celles de Topex-Poséidon, la mythologie est également là, sans oublier la poésie et la littérature.

Éric Dautriat, ancien dirigeant du CNES, responsable d'un grand programme de recherche européen dans le domaine de l'aéronautique, nous communique sa passion pour l'espace. Avec lui, nous réapprenons cette histoire si récente mais qui prend ses racines dans l'Antiquité.

Cet abécédaire se déguste délicatement. Scientifiques, poètes, philosophes, curieux... chacun trouve à picorer dans cette soixantaine de textes joliment illustrés.

Marie-Claude Vitorge

**Les précisions culinaires****Cours de gastronomie moléculaire n° 2**

H. This

271 p., 19,50 €

Quæ Belin, 2010

Ce volume d'exploration dans l'étude scientifique des transformations culinaires s'attaque aux « précisions » des recettes culinaires. L'auteur s'interroge : sont-ce des dictons, des traditions, des astuces justifiées, etc. ? En neuf chapitres, il définit des méthodes pour les classer et pour innover. Partant d'une recette, il note qu'elle touche à la technique, à la sociologie, à l'histoire, à l'organisation politique et à l'art qu'il réduit à trois entrées : technique, sociale et artistique.

Il se limitera à la technique : définition du mets, précisions d'exécution et

parties techniquement inutiles. Il applique ce découpage à une recette de pot-au-feu de M.-A. Carême (1784-1833), dont il commente les « précisions » des points de vue scientifique, littéraire et historique. Il teste sa méthode sur d'autres recettes du même chef. Puis, chronologiquement, il « part à la chasse aux précisions » dans les recettes de confitures d'une série d'ouvrages historiques depuis 1651 à 2007, pour extraire de son échantillon des données quantitatives se prêtant à des représentations synthétiques par diagrammes.

Dans le second chapitre, l'auteur se livre à un examen terminologique des précisions en treize dénominations insuffisantes pour son objet ; il en déduit une première liste (ébauche) de types de précisions. La comparaison de préparations d'esturgeon le conduit à la question : qu'est-ce qu'une recette ? De là, l'auteur déduit une typologie améliorée des précisions culinaires dans le cadre initial : composantes artistique, sociale et technique. Dans ce chapitre, on lira avec curiosité son histoire des précisions de la mayonnaise et sa biographie d'Edouard de Pomiane pris en défaut d'analyse expérimentale.

Dans le chapitre 3, l'auteur fait une tentative de répartition statistique des définitions et précisions culinaires dont les résultats ne lui semblent pas pouvoir conduire à une loi. Les chapitres 4 et 5 concernent la méthodologie de tests analytiques instrumentaux et sensoriels, et la robustesse de quelques recettes. L'auteur se lance ensuite dans l'établissement de tableaux pour organiser et chercher des catégories naturelles de précisions culinaires. Le chapitre 7 examine l'écriture culinaire en vue de la transmission d'une information, mais aussi d'une invitation à cuisiner. Dans le chapitre suivant, l'auteur livre sa réflexion sur le lien entre précisions et innovations.

Il conclut sur la diversité des pratiques, des idées, des préparations et des époques, et le nombre de « chantiers » ouverts dans le domaine ici exploré.

Les lecteurs pourront parcourir avec gourmandise les nombreux exemples, bien choisis, décrits et examinés, s'interroger sur les fonctions des précisions dans les protocoles et recettes, et transposer évidemment les méthodologies à leurs pratiques de chimistes expérimentateurs, écrivains ou enseignants.

Josette Fournier



Histoire de l'alchimie

Bernard Joly

200 p., 25 €

Vuibert/Adapt, 2013

Hubert Beuve-Méry est un de ceux qui proposaient de toujours bien séparer les faits et leurs interprétations, étant admis que les interprétations devaient être élaborées sur les faits, donc après eux. Ici, pardonnez-moi de faire l'inverse : soyons clair, j'invite tous les chimistes à lire cet excellent livre de Bernard Joly, professeur de philosophie et d'histoire des sciences à l'Université de Lille.

Pourquoi ? Parce que les chimistes sont souvent fascinés par l'alchimie : n'est-elle pas à l'origine de leur pratique professionnelle ? Sur ce sujet compliqué, on craint à juste titre les documents versés dans l'ésotérisme, ces documents trop nombreux que des éditeurs sans scrupule n'ont pas hésité à publier, régulièrement. Au contraire, ici, le traitement est rationnel, bien documenté, et la plume de l'auteur est claire, sans ambiguïté. L'ouvrage est une réussite du début à la fin, écrit de façon très claire, simple, et si la maquette est sans surprise, au moins ne gêne-t-elle pas l'accès à des chapitres tous construits, avec, au contraire, des encadrés toujours bienvenus.

Je sais d'expérience qu'une telle introduction est inappropriée : dans les commissions (de spécialistes, d'attribution de financement, etc.), celui qui annonce trop vite la couleur, en pour ou en contre, suscite quasi automatiquement l'opposition, sous la forme d'un « est-ce vraiment si bon ? », ou d'un « est-ce vraiment si mauvais ? », selon les cas. Après tout, c'est depuis la création de la Sorbonne que l'on rit de cette histoire, « Dieu a fait le professeur d'université comme fleuron de la Création ; le Diable a fait le « Cher Collègue ». » Pourtant, ici, je déclare solennellement que je n'ai aucun intérêt caché (terminologie que je propose d'utiliser plutôt que ce « conflit d'intérêt » qui est malvenu, les intérêts n'ayant pas de conflit), et, même, je regrette de ne pas connaître l'auteur, qui me semble

être de ces collègues parfaitement fréquentables !

Tout est clair, tout est bien. Faut-il en dire plus, afin que les lecteurs de *L'Actualité Chimique* puissent se faire une meilleure idée ? Je pourrais entrer dans les détails, répéter ce que l'auteur dit du statut du mercure, de l'antimoine, du soufre, de l'arsenic, mais pourquoi abattre des forêts inutilement ? Tout est dit dans l'ouvrage. Je préfère me contenter de vous donner ma version des faits : ce livre m'a particulièrement plu parce qu'il m'a surtout fait me ressouvenir que la notion d'élément fut à l'origine de bien des hésitations de nos grands anciens, d'abord grecs, puis arabes, puis européens. Les métaux mêlés d'autres éléments ne se teintaient-ils pas ? Ne changeaient-ils pas de masse ? À lire Bernard Joly, on comprend mieux pourquoi l'alchimie eut si mauvaise presse, fréquentée par les charlatans, les faussaires, les philosophes qui n'expérimentaient pas... On recadre des données éparses, sur des Zosime, Albert le Grand, Raymond Lulle, Jean-Baptiste Van Helmont... On retrouve des idées aussi claires que possible à propos de Marie la Juive, d'Hermès Trimegiste... et surtout, Zosime. On comprend pourquoi il fut si difficile d'arriver à nos éléments actuels, indécomposables par l'énergie du feu, qui alimentait les alambics.

Les dernières hésitations inutiles sont balayées, et notamment les relations entre alchimie et chimie : en le commentant, l'auteur ne cite-t-il pas utilement Nicolas Lémery (1675), selon qui « *Les Chymistes ont ajouté la particule arabe Al au mot de Chymie, quand ils ont voulu exprimer la plus sublimé, comme celle qui enseigne la transmutation des Métaux, quoiqu'Alchimie ne signifie autre chose que la Chymie* » ? Et, pour vous convaincre que le livre est passionnant, je préfère à un mauvais exégèse un extrait, celui qui suit la citation précédente : « *Une telle remarque, que l'on trouvait déjà dans le Lexicon Alchemiæ du médecin allemand Martin Ruland en 1612, ou dans les Éléments de chimie de l'apothicaire français Jean Beguin en 1615, ne doit pas nous surprendre, y compris venant d'un personnage comme Lémery que l'on a souvent présenté comme l'un des plus illustres représentants d'une chimie d'inspiration cartésienne, à laquelle on ne prêtait aucune tendresse à l'égard de l'alchimie. En effet, jusqu'à l'époque de*

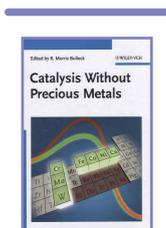
Lavoisier, tout le monde considérait que les métaux étaient des corps mixtes, dont il était théoriquement possible de modifier la composition, en les rapprochant de la perfection de l'or par les moyens de la chimie. [...] Ce n'est finalement que dans le cours du XVIII^e siècle que l'on prit peu à peu l'habitude d'opposer les deux termes, d'appeler « alchimie » une science certes respectable mais périmée, celle des siècles précédents, et « chimie » la nouvelle science qui se développait alors un peu partout en Europe. »

Ce commentaire indique que la chimie serait une science, et donc pas une activité technique, de production de biens (cosmétiques, médicaments, vernis, peintures, alliages, aliments...), pour laquelle on avait naguère la terminologie « art chimique », le mot « art » signifiant « technique ». Doit-on donc réserver aujourd'hui le nom de chimie à la science qui analyse les mécanismes des phénomènes des réarrangements d'atomes ? Je l'ai longtemps cru, mais le fait est que le mot « chimie », aujourd'hui, désigne plutôt la technique que la science. Certains de mes amis me reprocheront mes hésitations épistémologiques et préféreront que l'on garde le mot « chimie » sans le questionner. Cela n'aurait pas été du goût du père de notre discipline, le grand Antoine Laurent de Lavoisier, qui, dans la première page de son *Traité élémentaire de chimie*, rappelle que « nous ne pensons qu'avec le secours des mots ; que les langues sont de véritables méthodes analytiques ; que l'algèbre la plus simple, la plus exacte et la mieux adaptée à son objet de toutes les manières de

s'énoncer, est à la fois une langue et une méthode analytique ; enfin, que l'art de raisonner se réduit en une langue bien faite. » Décidément, il serait bon que notre SCF devienne la Société des chimistes français, ou redevienne la Société Française de Chimie, plutôt que la « Société Chimique de France », où la faute du partitif doit faire retourner dans sa tombe notre grand Ancien. Et il serait sans doute bon, aussi, que nous nous décidions sur l'usage exact du mot « chimie », car il reste vrai qu'une activité technique n'est pas une activité technologique, ni une activité scientifique.

Le combat n'est pas perdu, et nous devons à nos successeurs de continuer à clarifier nos idées, tout comme nos précurseurs l'ont fait, aux temps qui ont précédé l'avènement de la chimie moderne, vers le XVIII^e siècle.

Hervé This



Catalysis without precious metals

R.M. Bullock (ed.)

290 p., 105 £

Wiley-VCH, 2010

Dans cet ouvrage collectif en onze chapitres, l'auteur se propose de faire un point sur l'intérêt grandissant porté, en catalyse homogène, à des métaux moins précieux et davantage disponibles que les métaux classique-

ment utilisés (Ru, Rh et Pt).

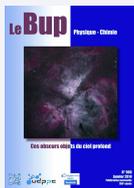
En dix chapitres, sept métaux particuliers (Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu) sont mis en avant avec, dans la plupart des cas, des exemples d'applications concrètes en chimie fine. Ces métaux sont passés en revue en parcourant la classification périodique de gauche à droite. Il est d'abord mentionné que des complexes hydrures du chrome peuvent catalyser des réactions de polymérisation ou de cyclisation radicalaire. Les exemples retenus pour le molybdène concernent la réduction du diazote, ainsi que l'hydrogénation ou l'hydrosilylation de cétones pour lesquelles le tungstène est également adapté. L'utilisation du fer est rapportée à la fois dans le cadre de réactions d'hydrogénation (chap. 4) et d'oligomérisation. Dans cette dernière application, des complexes du cobalt sont également mis en avant. Trois chapitres sont centrés sur le nickel, soit pour l'activation de liaisons C-H et C-N (synthèse d'hétérocycles), soit pour générer des électrocatalyseurs d'oxydation de H₂ (chap. 7) ou dans le cadre de réactions de couplages multicomposants. Finalement, deux chapitres sont consacrés à l'utilisation de complexes du cuivre, d'abord pour des réactions de couplage, puis de cycloaddition entre azotures et alcynes.

Mettant en exergue un test d'hydrogénation catalytique n'impliquant pas de métal, le dernier chapitre fait figure à part. Quel message souhaite faire passer l'auteur en terminant comme cela ? Le lecteur reste un peu sur sa faim, d'autant plus qu'il n'y a pas de conclusion générale. Cela est également le cas pour certains des chapitres... Dans l'ensemble, des comparaisons avec des catalyseurs classiques auraient été souhaitables. Néanmoins, cet ouvrage a le mérite de constituer une première référence dédiée spécifiquement au développement de catalyseurs à partir de métaux non précieux. Il peut être recommandé sans réserve aux chercheurs et aux étudiants de niveau master intéressés par la catalyse. La lecture des chapitres 4 et 7 est très pédagogique. Elle reflète très clairement la démarche entreprise pour améliorer les performances de ces nouveaux catalyseurs, laquelle repose grandement sur le « design » de ligands adaptés.

Franck Launay

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 960 (janvier 2014)

- Nouvelle année, nouvelles perspectives, par V. Parbelle.
- Du programme officiel aux activités des élèves, par A.M. Miguet et coll.
- Les tanins des écorces de pin, par M.-T. Lehoucq.
- Une séance... historique, par X. Bataille et F. Decaster (article paru dans *L'Act. Chim.* en sept. 2013).
- Extraire des informations pour réaliser une synthèse scientifique, par S. Robert.
- Du principe de Curie aux cristaux liquides, par E. Guyon, C. Bétrencourt et J.-C. Deroche.
- Fiches « Un point sur » 12 à 14 (co-publication avec *L'Act. Chim.*).
- L'arpenteur du web, par G. Bouyrie.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

5 mars 2014



Soirée de la chimie

Rueil Malmaison

Organisée par la Division de Chimie industrielle de la SCF et *Info Chimie Magazine*

Thème : La contribution de la chimie au développement des énergies renouvelables : les réalités d'aujourd'hui.

Inscription gratuite obligatoire

- scf@societechimiquedefrance.fr

19-21 mars 2014

GFZ 2014

Journées du Groupe Français des Zéolithes

Île de Ré

- www-gfz.ensicaen.fr

20 mars 2014



Conférence du club Histoire de la chimie

Paris

« L'évolution de la pensée de Van Helmont et ses métamorphoses posthumes », par Robert Halleux (CHST, Univ. de Liège).

- danielle.fauque@u-psud.fr

25 mars 2014



Journée de printemps de la Division de Chimie organique

Paris

- www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-organique.html

24-25 mars 2014



21^e Journées jeunes chercheurs

Montpellier

Thème : "Assets of chemistry in drug discovery".

- www.sct-asso.fr/file/Flyer_JJC2014.pdf

25-28 mars 2014



JIREC 2014

Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie

Carry-le-Rouet

Thème : La couleur.

- www.jirec.fr

27-28 mars 2014

CABiomass-II

Catalysis applied to biomass

Compiègne

- <http://cabiomass.org>

31 mars-3 avril 2014



Alg'n'Chem 2014

Algae, new resources for industry?

Montpellier

- www.ffc-asso.fr/colloques/alg-n-chem-2014

4 avril 2014



RCO 2014

12^e Rencontres de chimie organique

Paris

- <http://rco2014.parisdescartes.fr>

8 avril 2014



SCT-SFNano joint meeting

Paris

Thème : "When medicinal chemistry meets nanomedecines".

- www.ldorganisation.com/v2/products-list.php?langue=english&cle_menus=1159438186

28-29 avril 2014

Macrocycles

Synthesis, medicinal chemistry and biological activity

Zagreb (Croatie)

- www.maggichurchousevents.co.uk/BMCS/macrocycles.htm

5-6 mai 2014



JFIC 2014

7^e Journées franco-italiennes de chimie

Turin (Italie)

- www.gjfc2014.unito.it

7-9 mai 2014

Molecular simulations and visualization

Faraday discussion 169

Nottingham (Royaume-Uni)

- www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/FD/FD169/index.asp

12-15 mai 2014



GeCat 2014

Journées annuelles du Groupe d'étude en catalyse

Cluny

- www.gecat.fr/spip.php?rubrique44

15 mai 2014



J'excel 2

2^e Journée de l'expertise chimique

Lyon

- <http://chimie-experts.org>

15-17 mai 2014



Chimie et terroir

Albi

- www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

18-21 mai 2014

EMSF 2014

14th European meeting on supercritical fluids

Marseille

- <http://emsf2014.com>

18-23 mai 2014



Gecom-Concoord 2014

Vers

- <http://gecom2014.lcc-toulouse.fr>

18-24 mai 2014



SECO 51

Semaine d'études de chimie organique

Port-Leucate

- <http://seco.unistra.fr>

3-6 juin 2014



25^e Colloque du CBSO (Club Biocatalyse en synthèse organique)

Carry-le-Rouet

- http://cbso-2014.ism2.univ-cezanne.fr/CBSO_2014/accueil_CBSO_2014.html

13-16 juin 2014

FemEx-Oslo

Promoting female excellence in theoretical and computational chemistry II

Oslo (Norvège)

- www.ctcc.no/events/conferences/2014/femex-oslo

30 juin-4 juillet 2014

RCTF 2014

14^e Rencontres des chimistes théoriciens francophones

Paris

- <http://rctf2014.sciencesconf.org>

30 juin-4 juillet 2014

ICTAC 15

15th International conference on theoretical aspects of catalysis

Londres (Royaume-Uni)

- www.thomasyoungcentre.org/ictac15

31 août-4 septembre 2014

EuroQSAR 2014

20th European symposium on quantitative structure-activity relationship

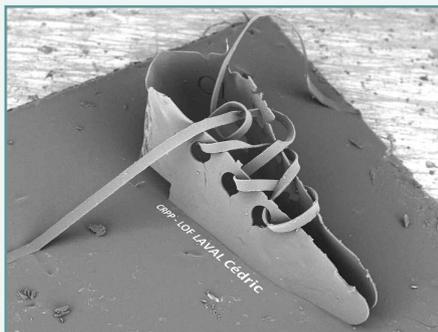
Saint-Petersbourg (Russie)

- www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915734

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

www.lactualitechimique.org :

nouveau graphisme, nouvelles rubriques, nouvelles fonctionnalités...



© LAVAL Cédric/SCF, 2013.

Le nouveau site de *L'Actualité Chimique*, plus moderne, s'adaptant à la lecture sur les tablettes, rapide et ergonomique, a été mis en ligne le 19 janvier dernier, avec un nouveau graphisme bien sûr, mais surtout de nouvelles rubriques, notamment une **rubrique « Ressources »** vous donnant accès à une bibliothèque d'images libres de droit (que nous vous invitons à enrichir avec vos images !), à toutes les fiches « Un point sur », à la présentation des titres de la série *L'Actualité Chimique-Livres* et à d'autres ouvrages choisis par la rédaction. Ces rubriques sont amenées à s'étoffer rapidement.

Pour les membres de la SCF, le mot de passe pour accéder à votre compte est désormais identique à celui que vous utilisez sur le site de la Société Chimique de France.

Autre nouveauté : **toutes les archives disponibles (numéros entiers et articles) de plus de cinq ans sont désormais accessibles librement à tous**

(et nous continuons à entrer petit à petit les autres numéros...).

Nous espérons que vous aurez autant de plaisir à naviguer sur ce nouveau site que nous en avons eu à le concevoir pour vous, alors si ce n'est déjà fait, rendez-vous très vite sur lactualitechimique.org !

Prix des divisions 2013

Chimie analytique

Prix de thèse



• Fabien Chainet

Diplômé d'un Master de chimie, pollution et risques environnementaux (CPRE) de l'Université d'Orléans en 2009, Fabien

Chainet (27 ans) a soutenu sa thèse en novembre 2012. Son travail, intitulé « Spéciation du silicium dans les charges d'hydrotraitement », a été effectué au sein d'IFP Énergies nouvelles, en collaboration avec l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), sous la direction d'Olivier Donard.

Ce travail a été conduit en combinant trois approches inédites dans le domaine de la spéciation : une expérience de dégradation de polydiméthylsiloxanes (PDMS) en conditions réelles à haute température sur une unité pilote spécifiquement adaptée, une conservation sous azote liquide des échantillons produits pour éviter leur évolution, et une approche multitechnique basée sur des outils analytiques de pointe (GC/MS, SEC-ICP/MS, FT-ICR/MS, GC-ICP/MS, etc.). Grâce à cette approche minutieuse, plus d'une centaine de molécules silicées ont été mises en évidence dans toutes les coupes pétrolières, dont certaines caractérisées pour la première fois à l'état de traces et possédant des fonctions réactives capables de conduire à la désactivation d'un catalyseur. Ces résultats originaux ouvrent de nouvelles perspectives pour la compréhension des mécanismes d'empoisonnement et pour l'élimination des composés qui en sont responsables.

Ce travail de thèse a largement été valorisé par des présentations orales (5) et posters (5) lors de congrès nationaux et internationaux (États-Unis, Canada, Japon, Brésil) et a fait l'objet de sept publications dans des journaux scientifiques internationaux à fort facteur d'impact.

Depuis septembre 2012, Fabien Chainet travaille en tant que chargé de recherche en caractérisation des produits pétroliers au sein d'IFPEN et intervient sur de nombreuses thématiques de recherche : hydrocraquage de distillat sous vide, hydrotraitement des gazoles, procédé Fischer-Tropsch, analyse de traces...

Prix des divisions 2014

Chimie industrielle

Appel à candidatures

La division de Chimie industrielle (DCI) et les groupes associés « Chimie & écologie » et « Analyse en milieu industriel » font appel à candidatures pour leur 5^e prix annuel, d'un montant de 1 500 €, récompensant un travail scientifique sanctionné par une application industrielle dans les cinq dernières années ou qui le sera prochainement. Seront pris en considération les **travaux liés au développement durable et au respect de l'homme et de l'environnement**. Ils pourront par exemple concerner la mise au point de molécules, de nouvelles matières premières, de nouveaux matériaux ou de produits finis, la mise au point de méthodes de contrôle de produits ou de suivi de procédés.

Date limite de dépôt des dossiers : 31 mai 2014.

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-industrielle.html

Catalyse

Prix Jeune chercheur

Appel à candidatures

Comme tous les ans, la division récompensera un jeune chercheur (chercheur, enseignant-chercheur ou ingénieur) ayant apporté une contribution majeure à la catalyse. Les candidats, membres de la DIVCAT-SCF et en règle de leur cotisation au 1^{er} mars 2014, doivent avoir au plus 40 ans en 2014.

Le prix sera remis lors des prochaines journées annuelles du Groupe d'étude en catalyse (GECAT 2014, 12-15 mai à Cluny en Saône-et-Loire*).

Les candidats sont invités à réserver ces dates dans leur agenda et le lauréat s'engage à être présent à cette manifestation.

Date limite d'envoi des dossiers : 10 mars 2014.

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/catalyse.html
* www.gecat.fr



31 août-4 septembre 2014

5th EuCheMS chemistry congress Istanbul (Turquie)

Au programme : Ressources et environnement, chimie et société, matériaux, synthèse et catalyse, chimie et sciences de la vie... (voir en 4^e de couverture).

Des conditions spécifiques sont offertes aux membres juniors de la SCF pour participer à cet événement majeur de la chimie européenne (voir site de la SCF).

• www.euchems2014.org

Renforcement des liaisons entre la SCF et la Société Française de Physique (SFP)

À la suite d'une réunion commune entre les Bureaux de la SFP et de la SCF, qui avait pour but de faire un tour d'horizon des principales préoccupations de chaque société savante et d'identifier des convergences et des actions communes possibles, il a conjointement été décidé de créer un Comité de liaison entre les deux associations.

Composé pour la SFP de Jean-Jacques Benattar (secrétaire général) et Alain Fontaine (président élu), pour la SCF de Gilberte Chambaud et Marc Taillefer, et auquel est associé Stanislas Pommeret (président de la division commune de chimie physique), il abordera, entre autres, le problème de l'adhésion, l'avenir des publications scientifiques, les actions à entreprendre au sujet de l'enseignement et des formations.

La SCF et l'Année internationale de la cristallographie 2014 (AICr14)

Décrétée par l'ONU et mise en œuvre par son bras éducatif, culturel et scientifique, l'UNESCO, l'Année internationale de la cristallographie 2014⁽¹⁾ a été officiellement lancée les 20 et 21 janvier dernier à Paris.

La SCF est présente au Comité de pilotage de la déclinaison nationale de cet événement planétaire⁽²⁾ en la personne de Rose Agnès Jacquesy, rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*. Vous pouvez la contacter⁽³⁾ pour suggérer des projets dont une première liste apparaît déjà sur le site de l'AICr-France⁽⁴⁾.

⁽¹⁾www.iycr2014.org

⁽²⁾www.aicr2014.fr

⁽³⁾redac-chef@lactualitechimique.org

⁽⁴⁾www.aicr2014.fr/index.php/vous-avez-un-projet/14-articles-exemples/136-projetslabellises

Le congrès SCF'15

Sept thématiques du programme de SCF'15, dont le sous-titre est **Chimie et transition énergétique**, ont été validées lors de la dernière réunion du Comité stratégique :

1. *Conversion et stockage de l'énergie* : électrochimie, nouveaux matériaux, hydrogène, batteries, supercondensateurs, piles, systèmes couplés...
2. *Chimie bio-inspirée pour l'énergie* : photosynthèse artificielle, microalgues, catalyseurs en cascade, biocatalyse, biopiles, matériaux à structures hiérarchisées...
3. *De la lumière à l'énergie* (2015 sera l'Année internationale de la lumière) : photochimie, photovoltaïque, photoélectrochimie, photocatalyse, photothermique, photoconversion, fluides caloporteurs...
4. *Matériaux : quels défis pour les énergies renouvelables ?* : systèmes couplés, métaux stratégiques, cycle de vie des matériaux, matériaux composites, impact environnemental, thermoélectricité, fluides caloporteurs...
5. *Efficacité énergétique* : matériaux d'isolation, catalyseur, recyclage, intensification des procédés...
6. *L'énergie nucléaire aujourd'hui et demain : chimie, matériaux et systèmes* : matériaux GIV, chimie du cycle, supraconductivité, corrosion, vieillissement, compatibilité chimique, stockage des déchets, fluides caloporteurs...
7. *Biomasse et fossile : quel avenir pour les chimies du carbone ?* : biocarburants, hydrocarbures non conventionnels, bio-raffinerie, thermochimie, procédés, récupération assistée, filière CO₂...

Il est demandé à chaque président d'entité opérationnelle (divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales, clubs de jeunes sociétaires) de proposer le nom d'un représentant pour participer aux travaux du Conseil scientifique de SCF'15. Veuillez contacter le président de vos entités de rattachement pour plus d'informations.

Dernière minute

La remise des Prix nationaux et binationaux de la SCF se tiendra le **mercredi 4 juin 2014 à Montpellier**. Rappelons qu'à cet événement sera associée la remise des titres de membres distingués aux 45 récipiendaires de la première promotion*. De plus amples informations vous seront communiquées par courriels spécifiques, mais également dans le prochain numéro.

*Voir *L'Act. Chim.*, 2013, 380, p. 51.

Le Bureau de la SCF

Thomas Cauchy
maître de conférences
(Université d'Angers)
et trésorier de la section
Bretagne - Pays-de-Loire

Je suis membre de
la Société Chimique de France,
et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes :
votre association !

www.societechimiquedefrance.fr



Société Chimique de France

Abonnement 2014 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger		France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions)	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €		<input type="checkbox"/> 400 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 200 €	<input type="checkbox"/> 210 €	<input type="checkbox"/> 155 €		<input type="checkbox"/> 400 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
www.edition-sciences.com



Bon de commande

Nom Prénom
 Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)
 Code Postal Ville Pays
 Tél Fax Courriel
 Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
 Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
 Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org



5th EuCheMS Chemistry Congress

31 August - 4 September, 2014

İstanbul Lütfi Kırdar Congress and Exhibition Center
& Harbiye Military Museum, Istanbul / TURKEY

SCIENTIFIC TOPICS

Resources and environment

- Environmental contaminants of emerging concern:
- Water quality and food production
- Natural resources and mining
- Advanced oxidation processes for water treatment
- Air quality

Chemistry and society

- Chemistry in the cultural context – safeguarding the past with responsibility towards the future
- Chemistry in the multinational European environment – education and communication
- EYCN workshops

Materials

- Properties, structure and synthesis of materials at extreme conditions
- Nanochemistry
- Functional materials
- Energy materials
- Soft solids and polymers

Synthesis and Catalysis

- New horizons in catalysis
- Advances in inorganic synthesis
- Synthesis of functional compounds for bioimaging and related applications
- Advances in organic synthesis

Chemistry for and in Life Sciences

- Imaging in the Life Sciences
- Chemical Biology and Drug Discovery
- Advances in the chemistry of biomacromolecules

Understanding matter and reactions

- From biomics to metabolomics to functionomics
- Bioanalytics for Life Sciences
- Nanostructured natural and man-made materials
- Advances in analytical methods

PLENARY LECTURERS

- **Luisa DeCola** (*Strasbourg University*)
- **Luis M. Liz-Marzán** (*CIC biomaGUNE, San Sebastian*)
- **Yusuf Yagci** (*Istanbul Technical University*)
- **Alexander J.B. Zehnder** (*Alberta Water Research Institute in Edmonton and Nanyang Technological University*)
- **Don Hilvert** (*ETH Zurich*)

TCS SPECIAL INVITATION PLENARY LECTURER

- **Dan Shechtman** (*Technion, Haifa and Iowa State University*)

EUCHEMS LECTURER 2014

- **Maurizio Prato** (*University of Trieste*)

IMPORTANT DATES

Abstract Submission opens

December 19, 2013

Registration opens

January 1, 2014

Deadline for abstract submission

May 15, 2014

Early Bird registration deadline

June 4, 2014



Harbiye Military Museum



IGEC - The Istanbul Lütfi Kırdar Convention and Exhibition Center



REGISTRATION

	Regular Registration	Late Registration	On-site Registration
	until June 4, 2014	June 4 - August 5, 2014	after August 5, 2014
EuCheMS Member*	400 €	500 €	600 €
Non-member	550 €	650 €	700 €
Student EuCheMS Member	200 €	240 €	340 €
Student EuCheMS Non-member	300 €	340 €	440 €
Accompanying Person	175 €	205 €	225 €
Congress Dinner		60 €	

All fees stated include 18% VAT.

*) **Valid membership** in any national chemical society, member of EuCheMS.



www.euchems2014.org

